

**Universidade de São Paulo  
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Métodos combinados para destanização e conservação pós-colheita  
de caquis ‘Giombo’**

**Felipe de Angelis Monteiro Terra**

Dissertação apresentada para obtenção do título de  
Mestre em Ciências. Área de concentração: Fitotecnia

**Piracicaba  
2010**

**Felipe de Angelis Monteiro Terra  
Engenheiro Agrônomo**

**Métodos combinados para a destanização e conservação  
pós-colheita de caquis 'Giombo'**

Orientador:  
Prof. Dr. **RICARDO ALFREDO KLUGE**

Dissertação apresentada para obtenção do título de  
Mestre em Ciências. Área de concentração: Fitotecnia

**Piracicaba  
2010**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP**

Terra, Felipe de Angelis Monteiro

Métodos combinados para a destanização e conservação pós-colheita de caquis  
‘Giombo’ / Felipe de Angelis Monteiro Terra. - - Piracicaba, 2010.  
60 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, 2010.  
Bibliografia.

1. Armazenamento agrícola 2. Caqui - Conservação 3. Pós-colheita 4. Refrigeração  
5. Reguladores vegetais I. Título

CDD 634.451  
T323m

**“Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor”**

**Aos meus pais,  
Maurilo e Sandra**

**DEDICO**

**As pessoas que ajudaram  
na concretização  
desse trabalho**

**OFEREÇO**



## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais pelo total carinho e apoio que proporcionaram não só durante o meu mestrado, mas também durante toda a minha vida. Sem eles nada disso seria possível. Agradeço também ao meu irmão Giuliano.

À Associação Frutícola do Alto Tietê (AFRUT), em especial ao Mark Ide, pela doação dos frutos de caquizeiro, possibilitando a realização desse trabalho. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pela bolsa de mestrado.

Aos atuais e ex-membros do Laboratório de Fisiologia e Bioquímica Pós-Colheita: Ivan, Di-lúvio, Baguiña, Juan, Andressa, Dani Vitti, Mariana, Aninha, Til, Bia, Mindiña, K-ravela, Daniops, Lagarto, Nas-coxa, Félixion, In-k-ntado, Miñoleta, Superpop, Reqbra e Sukuzinho. A vocês devo todo o meu agradecimento por toda ajuda que vocês me derem durante a montagem e condução dos experimentos desse trabalho.

Aos moradores e ex-moradores da grande República Área 51: Ja-q-ta, Mão, Kpitão, Sr. Miagui, Rossi, Yoda, Gônada, Alejado, Simioto, Fidéu e Dartus por todo o companheirismo, pelas conversas, pelas risadas e pelas inúmeras situações inusitadas que passamos durante todos os anos em que convivemos juntos.

Aos meus amigos e companheiros Tãpiko, Chuck e Palmilha pela amizade durante a graduação e também durante a pós-graduação.

Também queria agradecer ao meu grande amigo e irmão Kju pela amizade, pelo companheirismo e pelas aventuras que passamos para assistir aos jogos do Coringão. Agradeço também a sua enorme participação durante esse trabalho.

Agradeço a Jana, minha namorada, por estar comigo durante os últimos 6 anos, por me apoiar, por me dar carinho e amor nos momentos difíceis e principalmente por me agüentar nos dias em que estou exercendo a minha teimosia.

Para finalizar, não poderia deixar de agradecer o Professor Ricardo Kluge, não só pela sua orientação durante a minha graduação e mestrado, mas também, por ser para mim, mais do que um orientador e sim um pai, amigo e companheiro para todas as horas. Ao senhor serei eternamente grato.



**“E não sabendo que era impossível, eles conseguiram vencer”**

**Provérbio Chinês**





## SUMÁRIO

RESUMO .....	11
ABSTRACT .....	13
1 INTRODUÇÃO .....	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	17
2.1 Generalidades sobre a cultura .....	17
2.2 Refrigeração .....	18
2.3 Adstringência .....	19
2.4 Destanização com álcool etílico .....	20
2.5 1-metilciclopropeno em caquis .....	21
Referências .....	22
3 USO DO 1-METILCICLOPROPENO ASSOCIADO AO ARMAZENAMENTO REFRIGERADO E AO TRATAMENTO DE DESTANIZAÇÃO DE CAQUI 'GIOMBO'.....	27
Resumo .....	27
Abstract .....	27
3.1 Introdução .....	28
3.2 Material e Métodos .....	29
3.3 Resultados e Discussão .....	32
3.4 Considerações finais .....	42
Referências .....	42
4 INIBIÇÃO DA AÇÃO DO ETILENO EM CAQUIS 'GIOMBO' DESTANIZADOS COM ÁLCOOL ETÍLICO.....	45
Resumo .....	45
Abstract .....	45
4.1 Introdução .....	46
4.2 Material e Métodos .....	48
4.3 Resultados e Discussão .....	50
4.4 Considerações finais .....	58
Referências .....	59



## RESUMO

### Métodos combinados para a destanização e conservação pós-colheita de caquis 'Giombo'

O presente trabalho teve como objetivo verificar a possibilidade de combinação de diferentes técnicas de pós-colheita em caquis cv. Giombo destanizados com álcool etílico, visando o aumento da conservação pós-colheita desses frutos através da manutenção da firmeza de polpa durante o armazenamento. Para tanto, aplicou-se o armazenamento refrigerado, associado à aplicação de 1-metilciclopropeno e destanização através de vapores de álcool etílico. No primeiro experimento os frutos foram acondicionados em câmaras de destanização, sendo submetidos à dosagem fixa de álcool etílico ( $3,50 \text{ mL Kg}^{-1}$ ) durante 12 horas e a aplicação de uma dosagem fixa de  $1000 \text{ nL L}^{-1}$  de 1-metilciclopropeno (1-MCP) também durante 12 horas, sendo que a diferenciação entre os tratamentos foi obtida de acordo com o momento da destanização, da aplicação de 1-MCP e da combinação entre eles. Todos os frutos foram armazenados durante 30 dias sob refrigeração a  $5 \pm 1^\circ\text{C}$  e  $90 \pm 5\%$  UR e, posteriormente, em temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$  e  $90 \pm 5\%$  UR) durante 15 dias. No segundo experimento, os frutos de caqui foram acondicionados em câmaras de destanização e submetidos aos mesmos processos do primeiro experimento. Os tratamentos foram obtidos através da combinação entre o momento da destanização e aplicação do 1-MCP e após serem submetidos aos tratamentos, sendo que a aplicação do 1-MCP foi realizada antes, durante ou após a destanização. Os frutos foram armazenados a temperatura ambiente ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$  e  $90 \pm 5\%$  UR) durante 15 dias. As determinações realizadas foram: firmeza de polpa, índice de adstringência, pH, teor de sólidos solúveis, teor de taninos solúveis, cor de casca e cor de polpa. As avaliações foram realizadas antes da aplicação dos tratamentos (caracterização do fruto), 1 dia após o tratamento e a cada 2 dias sucessivamente, durante 15 dias. No primeiro experimento os frutos tratados com 1-MCP e os frutos do controle apresentaram maior firmeza de polpa no final do período de análises em relação aqueles tratados apenas com etanol. Em contrapartida, os frutos que foram submetidos ao etanol apresentaram rápida perda de adstringência enquanto os frutos não tratados e aqueles tratados apenas com 1-MCP se mantiveram adstringentes durante os 15 dias de análises. No segundo experimento, resultados semelhantes aos do primeiro experimento foram obtidos em relação à diminuição da adstringência, com a ressalva de que essa diminuição ocorreu mais lentamente. Em relação à firmeza de polpa dos frutos poucas diferenças foram observadas até o final do período de armazenamento, quando os frutos tratados com 1-MCP se mostraram um pouco mais firmes que os outros. A aplicação de 1-MCP ( $1000 \text{ nL L}^{-1}$ ) não interfere na remoção de adstringência com etanol em caquis 'Giombo' armazenados sob refrigeração e a temperatura ambiente, além de permitir a manutenção da firmeza dos frutos. O 1-MCP, quando aplicado isoladamente, retarda o amadurecimento e a remoção natural da adstringência.

Palavras-chave: *Diospyros kaki*; Refrigeração; Tanino; Etileno



## ABSTRACT

### Combined methods for astringency removal and postharvest storage of 'Giombo' persimmon

The present work had aimed to verify the possibility of combine different postharvest techniques in 'Giombo' persimmon, submitted to astringency removal process with ethyl alcohol, aiming to enhance de postharvest conservation of these fruits trough the maintenance of flesh firmness during storage. To achieve this, different kinds of technologies already in use in postharvest of vegetables products, as cold storage, application of 1-methylcyclopropene and astringency removal using ethyl alcohol, were combined. In a first experiment persimmon were packed in astringency removal chambers, being undertaken to an unchanged dose of ethyl alcohol ( $3.50 \text{ mL Kg}^{-1}$ ) during 12 hours and to an application of an unchanged dose of  $1,000 \text{ nL L}^{-1}$  of 1-methylcyclopropene (1-MCP) also during 12 hours. The differentiation between treatments was obtained according to the moment of astringency removal process, of 1-MCP application and the combination among them. All fruit were stored during 30 days under refrigeration at  $5 \pm 1^\circ\text{C}$  e  $90 \pm 5\%$  RH and after this period the fruits were stored at room temperatures ( $25^\circ\text{C}$  and  $90 \pm 5\%$  RH) during 15 days. In the second experiment, as in the previous experiment, fruit were packed in astringency removal chambers and were undertaken to the same procedures already described above, being utilized the same dosages. The treatments were obtained according the moment of astringency removal process and 1-MCP application, being that the 1-MCP application were made before, during or after the astringency removal process. After being undertaken to the treatments, fruit were stored at room temperature ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$  and  $90 \pm 5\%$  RH) during 15 days. The parameters analyzed were pulp firmness, astringency index, pH, soluble solids content, soluble tannins content, peel color and pulp color. The evaluation was performed before treatments application (fruit characterization), at the first day after treatments application and then every other day during 15 days. In the first experiment fruits treated with 1-MCP and fruit from control presented higher flesh firmness at the end of analyses period in relation to those treated only with ethanol. However, fruit undertaken to ethanol presented quick astringency loss while not treated fruits and fruits treated only with 1-MCP maintained astringency during the 15 days of analyses. In the second experiment, the results obtained were similar to those of the first experiment in relation to astringency losses, but in this experiment, astringency loss took a few more days to happen. In relation to fruit flesh firmness few differences were observed until the end of storage period, when fruit treated with 1-MCP were a little firmer than the others. The application of 1-MCP ( $1,000 \text{ nL L}^{-1}$ ) does not interfere on ethanol astringency removal of 'Giombo' persimmons previously stored in cold temperatures or not and it decelerate firmness losses on these fruits. The 1-MCP, when applied alone, slows ripening and natural astringency loss.

Keywords: *Diospyros kaki*; Refrigeration; Tannins; Ethylene



## 1 INTRODUÇÃO

As cultivares de caqui podem ser divididas em duas classes: as que não apresentam mudança na coloração de polpa em função da polinização e aquelas que apresentam um escurecimento da polpa na presença de sementes. Os frutos de caquizeiro (*Diospyros kaki* L.) cv. Giombo são classificados como variáveis, pois apresentam adstringência e polpa clara quando ocorre desenvolvimento partenocárpico do fruto e polpa escura e não adstringente na presença de sementes (CAMP-DALL'ORTO et al., 1996).

A região de Mogi das Cruzes, no Estado de São Paulo, é responsável por aproximadamente 60% da produção nacional de caqui. O caqui 'Giombo' é uma das principais cultivares plantadas na região. Considerando que a maioria dos frutos de caqui 'Giombo' colhidos apresenta desenvolvimento partenocárpico, ou seja, os frutos são adstringentes, e que seu consumo é principalmente *in natura*, há a necessidade de se realizar tratamentos para remoção da adstringência. Dentre os métodos de destanização de caqui estão: a utilização de atmosfera anaeróbica com alta concentração de gás carbônico ou baixa concentração de oxigênio; a aplicação de carbureto ou vinagre e a exposição dos frutos a vapores de etanol ou ao etileno.

Praticamente todos os produtores de caqui da região de Mogi das Cruzes apresentam pequenas propriedades e sistema de agricultura familiar. Considerando que estes não apresentam capital para implementação de câmaras de aplicação de dióxido de carbono, que é oneroso, a solução mais econômica e eficiente para a destanização de caquis é a aplicação de vapor de etanol em câmaras fechadas.

A remoção da adstringência com aplicação de etanol consiste na entrada do vapor de álcool através da casca do fruto que posteriormente será transformado em acetaldeído pela ação da enzima álcool desidrogenase. O acetaldeído acumulado será utilizado para polimerizar as moléculas de tanino causando a remoção da adstringência (OSHIDA et al., 1996). A concentração ideal de etanol a ser utilizada para a destanização ainda não foi encontrada. Utilizando uma concentração de 3,85 mL L<sup>-1</sup> de câmara, Antonioli et al. (2000) conseguiram destanizar caqui 'Giombo', mantendo a



qualidade dos frutos. Utilizando uma concentração dez vezes menor, Chiou et al. (2006, 2007) e Terra et al. (2006) obtiveram resultados similares.

Um dos problemas na destanização de caquis com etanol é a aceleração da perda de firmeza da polpa, o que pode inviabilizar precocemente a comercialização dos frutos. Devido a esse fato, se torna necessário a busca por tratamentos combinados à destanização com álcool etílico, os quais tornem viável a obtenção de caquis sem adstringência e com firmeza de polpa suficiente para suportar o armazenamento e a comercialização por maior período de tempo. O 1-metilciclopropeno (1-MCP), descoberto em 1995, e reconhecido por bloquear o sítio de ação do etileno, apresenta grande potencial para uso em vários frutos, tendo já aplicações comerciais. Em caquis, esse produto pode auxiliar na manutenção da firmeza de polpa, porém existem poucos estudos relacionados à aplicação de 1-MCP em caquis e seus efeitos nesse fruto ainda são pouco conhecidos.

Outro problema consiste no fato da produção estar concentrada num curto período de tempo, gerando grande oferta do produto no mercado e, invariavelmente, conduzindo os preços a níveis bastante baixos. O adequado armazenamento sob condições refrigeradas possibilita uma dilatação no período de comercialização, de forma a oferecer o produto numa época do ano em que normalmente encontra-se pouco disponível, além de evitar a queda excessiva dos preços (ANTONIOLLI, 2002).

Considerando os aspectos levantados, surge daí a necessidade de se desenvolver tecnologias que visem combinar um eficiente processo de destanização, juntamente com uma posterior manutenção de firmeza de caquis 'Giombo'. Tais tecnologias, aliadas ao armazenamento refrigerado, podem prolongar a vida útil dos frutos, mantendo sua qualidade, e assim prolongando o período de comercialização e oferta do produto.

Assim, o objetivo do presente trabalho foi verificar a eficiência da destanização de caqui 'Giombo' com álcool etílico associado ao uso do 1-metilciclopropeno e refrigeração, no sentido de obter-se frutos destanizados e com firmeza de polpa suficiente para ampliação do período de vida útil.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Generalidades sobre a cultura do caquizeiro

O caquizeiro (*Diospyros kaki* L.) é originário do continente asiático, mais precisamente da China, onde, há séculos, foi levado para o Japão, sendo hoje cultivado em todo o mundo (SALUNKHE; DESAI, 1984; RAGAZZINI, 1985; MARTINS; PEREIRA, 1989). Introduzido no Brasil no final do século passado, a expansão da cultura só ocorreu a partir de 1920 com a chegada dos imigrantes japoneses que trouxeram outras variedades e o domínio das técnicas de produção (SATO; ASSUMPTÃO, 2002). Mostrou grande potencial de expansão, dado a excelente adaptação às condições brasileiras (PENTEADO, 1986). Os frutos apresentam ótima aceitação no mercado, devido ao excelente sabor, boa aparência e elevada qualidade nutricional (MARTINS; PEREIRA, 1989).

As cultivares de caquizeiro podem ser divididas em dois tipos distintos, aquelas cujos frutos não apresentam mudanças na coloração de polpa em função da polinização (constantes em relação à polinização – PC) e aquelas cujos frutos apresentam polpa clara quando não polinizados (sem sementes) e escura quando polinizados (com sementes) (variáveis em relação à polinização – PV). Cada um destes grupos pode ainda ser subdivididos em adstringentes (A) e não-adstringentes (NA). Dessa forma, as cultivares de caquizeiro podem ser classificadas entre os tipos básicos: PCA (Taubaté, Hachiya, Pomelo e Rubi), PCNA (Fuyu, Jiro e Fuyuhana) e PV, sendo que os frutos das cultivares de polinização variável podem ser adstringentes (Aizumishirazu, Rama Forte e Giombo) ou não-adstringentes (Zenjimar, Shogatsu e Mizushima) (ITO, 1971; SEYMOUR et al., 1993).

No Brasil, os frutos são classificados em três grupos, conforme Campo-Dall'Orto et al. (1996). O primeiro é denominado “sibugaki”, que compreende frutos de polpa sempre taninosa e de cor amarelada, quer apresentem ou não sementes. As principais cultivares são Taubaté, Pomelo, Hachiya e Coração de boi. O segundo grupo, denominado “amagaki”, abrange frutos de polpa sempre não taninosa e de cor amarelada, apresentando ou não sementes. São chamados caquis doces ou duros. As principais cultivares são Fuyu, Jiro, Hanagosho e Fuyuhana. O terceiro grupo é

denominado “variável” e inclui frutos de polpa taninosa e de cor amarelada quando sem sementes e, não taninosa, parcialmente ou totalmente, quando com uma ou mais sementes. Quando as sementes são numerosas a polpa é de cor escura, sendo, popularmente chamado caqui “chocolate”. As principais cultivares deste grupo são Rama Forte, Giombo e Kaoru (MARTINS; PEREIRA, 1989).

O caqui ‘Giombo’ é originário da província de Hiroshima e Okayama, no Japão. Acredita-se que chegou ao Brasil trazido pelos franceses. Essa cultivar apresenta uma planta com bastante vigor e alta produtividade, onde a maturação dos frutos é tardia. Os frutos são doces, com formato alongado, sabor agradável e de cor amarelo-escura na ausência de sementes.

## **2.2 Refrigeração**

O armazenamento em baixas temperaturas tem sido considerado como o método mais eficiente para manter as qualidades da maioria dos produtos hortifrutícolas, devido aos seus efeitos na redução da respiração, transpiração, produção de etileno, amadurecimento, senescência e desenvolvimento de podridões (HARDENBURG et al., 1986). Em frutas climatéricas, como o caqui, a redução da temperatura retarda o pico climatérico e a velocidade do amadurecimento (KADER, 1992). Entretanto, em alguns casos, somente a baixa temperatura pode ser insuficiente para retardar as mudanças na qualidade da fruta. Além disso, a baixa temperatura por períodos prolongados pode conduzir ao aparecimento de injúrias fisiológicas provocadas pelo frio (KLUGE et al., 1997).

As condições indicadas para o armazenamento do caqui são temperaturas entre 0-1°C e 85-95% de umidade relativa (KADER, 1992). No entanto, estas temperaturas podem provocar sintomas de injúrias pelo frio nos frutos. Segundo Collins e Tisdell (1995), o caqui ‘Fuyu’ apresenta dano por frio quando armazenado por mais de 7 dias sob temperaturas inferiores a 10°C. A suscetibilidade ao dano por frio, entretanto, varia em função da cultivar, estágio de maturação e local de produção dos frutos. Nas regiões produtoras de caqui do Estado de São Paulo, caquis ‘Giombo’ foram armazenados satisfatoriamente por extensos períodos de tempo a 5°C. Entretanto, em temperaturas inferiores a essa, modificações na firmeza dos frutos, formação de gel e

perda de suco foram observados. Alterações na temperatura e na atmosfera de armazenamento, juntamente com outros tratamentos associados à refrigeração, são alternativas para se reduzir as perdas decorrentes dos danos por frio (WOOLF et al., 1997).

Muñoz (2002), avaliando o efeito da destanização sobre a qualidade de caquis 'Rama Forte' realizada antes ou após o período de armazenamento refrigerado (1,0°C e 90% UR), concluiu que o processo de remoção da adstringência com 70% de CO<sub>2</sub> por 18h eliminou totalmente a adstringência dos frutos, independente do momento em que foi efetuada. Observou também que a destanização após 30 dias (exposição dos frutos à condição ambiente e retorno ao armazenamento refrigerado) conduziu ao amolecimento excessivo do fruto.

### **2.3 Adstringência**

As cultivares adstringentes de caqui apresentam, como principal característica, altos teores de taninos solúveis, responsáveis pela adstringência do fruto. Na boca, os taninos precipitam as proteínas presentes na saliva, principalmente a amilase, e se unem aos receptores de sabor, causando uma sensação de secura no palato, característica de alimentos adstringentes (ITTAH, 1993).

Caquis do tipo PCA podem conter mais de 5% de taninos três semanas após a antese, quando então os taninos solúveis começam a diminuir, atingindo o valor de 2% na colheita. Kato (1984) constatou alta correlação entre o grau de adstringência e a concentração de taninos, sendo que frutos contendo aproximadamente 0,25% de tanino mostravam-se ligeiramente adstringentes, enquanto aqueles contendo menos de 0,1% revelaram-se praticamente não adstringentes.

Segundo constatações de Sugiura et al. (1979), possivelmente haja o envolvimento de dois diferentes mecanismos na perda natural da adstringência, sendo que um deles é dependente da produção etanol e, presumivelmente, acetaldeído, pelas sementes durante o desenvolvimento dos frutos, estando associado aos tipos PVNA, PVA e PCA; enquanto supõe-se que o segundo mecanismo, constatado em frutos de cultivares do tipo PCNA, esteja mais relacionado ao menor tamanho das células de tanino, de baixo peso molecular e menor reatividade, do que ao grau de coagulação

(TAYLOR, 1993). Sugiura et al. (1979) verificaram que os frutos de cultivares adstringentes acumulam baixos níveis de etanol e acetaldeído durante o período de crescimento e desenvolvimento.

## **2.4 Destanização com álcool etílico**

A destanização com álcool etílico consiste no armazenamento dos frutos em câmaras sob condições que propiciem sua vaporização. A penetração do etanol no fruto ocorre, principalmente, através da superfície da casca, e aumenta, proporcionalmente, em função de sua concentração na atmosfera circundante (KATO, 1984, 1987). Uma vez absorvido, o etanol é transformado em acetaldeído através da ação da enzima álcool desidrogenase (OSHIDA et al., 1996). O acetaldeído formado pode reagir com os taninos solúveis causando sua polimerização e tornando-os insolúveis (ITO, 1971).

Manabe (1982), citado por Taylor (1993), constatou que o tratamento com etanol resultou em frutos contendo aproximadamente 13 vezes mais substâncias insolúveis que os frutos não tratados, o que torna o etanol um agente destanizador de grande potencial. Entretanto, o tratamento apresenta, como desvantagem, o amolecimento da polpa do fruto (ITTAH, 1993).

Taira et al. (1990) constataram que os caquis mais imaturos apresentaram maior rapidez na diminuição do teor de taninos solúveis quando acondicionados em contentores plásticos, sob temperatura de 20°C, e submetidos ao tratamento com solução de etanol 30%. Também verificaram maior acúmulo de acetaldeído na polpa dos frutos jovens, quando comparados aos frutos maduros. Estes resultados estão de acordo com as observações de Taylor (1993), que relatou que a remoção da adstringência ocorre mais rapidamente em frutos jovens quando comparada aos frutos mais maduros, possivelmente em função de uma conversão mais ativa do etanol em acetaldeído.

A remoção da adstringência mediante a exposição de caquis 'Giombo' ao vapor de álcool etílico pôde ser realizada no período de 24h sob temperatura de 20°C e 95% UR. O melhor período para consumo dos frutos situou-se entre o 4º e o 8º dia após o tratamento, considerando-se que a partir do 4º dia a concentração de taninos solúveis

ficou abaixo de 0,1%, imperceptível ao paladar, e a firmeza da polpa dos frutos se manteve aceitável durante o período de oito dias posteriores ao tratamento (ANTONIOLLI et al., 2000). A temperatura de 30°C promove maior rapidez no processo de perda da adstringência, no entanto, os frutos apresentam menor firmeza de polpa e maior perda de matéria fresca que os submetidos a 10 ou 20°C (ANTONIOLLI et al., 2002).

A exposição de caquis 'Rama Forte' à concentração de 1,70mL de álcool etílico por Kg de fruto, durante 6 e 12h, resultou na perda da adstringência e na manutenção da firmeza dos frutos por um período de 8 dias sob condições de 25°C e 90% UR. Frutos expostos durante 18-24h tornaram-se não adstringentes, no entanto, ocorreu perda de firmeza ao 4º dia de armazenamento (MUÑOZ, 2002). Comparando os seguintes tratamentos: 1,70mL de etanol por Kg de fruto durante 6h e 70% CO<sub>2</sub> durante 18h, Muñoz (2002) observou que caquis 'Rama Forte' expostos ao etanol necessitaram de 5 dias para tornarem-se não adstringentes, mantendo-se medianamente firmes até o 14º dia de armazenamento a 25°C e 90% UR.

## **2.5 1-metilciclopropeno**

Um dos inconvenientes dos processos de remoção de adstringência, incluindo a destanização com álcool etílico, é a aceleração da senescência devido a um pico na produção de etileno. Em caquis adstringentes, essa aceleração da senescência tem como principais efeitos alteração na coloração e perda de firmeza da polpa, fato que reduz o período de vida útil dos frutos. Um método para estender o período de armazenamento dos frutos e de promover a manutenção da firmeza dos mesmos é o controle de produção e ação do etileno.

A maturação de frutos climatéricos é dependente da ação do etileno e responde à presença de etileno exógeno e a eventos externos que causem estresse ao fruto, estimulando a respiração e acelerando processos de amadurecimento. O 1-metilciclopropeno (1-MCP), é uma molécula reportada como forte bloqueadora do sítio de ação do etileno (SISLER; SEREK, 1997). Em nível celular essa molécula se liga aos receptores de etileno que se localizam principalmente nas membranas do retículo endoplasmático, bloqueando assim sua ação. Portanto, a aplicação de 1-MCP retarda o

aparecimento dos sintomas relacionados ao etileno, aumentando o tempo de armazenamento dos frutos e mantendo a qualidade desejada pelo consumidor. Ortiz et al. (2005) observaram que a aplicação de 1-MCP em caquis 'Rendaiji' submetidos a tratamento de remoção de adstringência, retardou o início do amolecimento de polpa dos frutos em até 11 dias após a colheita. Relataram, também, que 19 dias após a colheita, 25% dos frutos tratados com 1-MCP haviam amolecido enquanto que nos frutos não tratados essa porcentagem era de 80%.

O 1-MCP também pode ter outros efeitos quando aplicado em caquis submetidos a armazenamento refrigerado em temperaturas próximas a 0°C. A essas temperaturas os caquis apresentam amolecimento devido às injúrias pelo frio (ARNAL; DEL RÍO, 2004; SALVADOR et al., 2006) o que, conseqüentemente, reduz o período de armazenamento pós-colheita desse fruto. Pérez-Munuera et al. (2009) observaram que a utilização de 500 nL L<sup>-1</sup> de 1-MCP associado à refrigeração reduziu as injúrias pelo frio em caquis 'Rojo Brillante' armazenados por 40 dias a 1°C.

## Referências

ANTONIOLLI, L.R.; CASTRO, P.R.C.; KLUGE, R.A.; SCARPARE FILHO, J.A. Remoção da adstringência de frutos de caqui 'Giombo' sob diferentes períodos de exposição ao vapor de álcool etílico. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 35, n. 10, p. 2083-2091, 2000.

\_\_\_\_\_. Remoção da adstringência de frutos de caquizeiro 'Giombo' sob diferentes temperaturas. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 5, p. 687-691, 2002.

ARNAL, L.; DEL RÍO, M.A. Effect of cold storage and removal astringency on quality of persimmon fruit (*Diospyros kaki* L.) cv. Rojo Brillante. **Food Science and Technology International**, London, v. 10, p. 179–185, 2004

CAMPO-DALL'ORTO, F.A.; OJIMA, M.; BARBOSA, W.; ZULLO, M.A.T. Novo processo de avaliação da adstringência dos frutos no melhoramento do caquizeiro. **Bragantia**, Campinas, v. 55, n. 2, p. 237-243, 1996.

CARVALHO, C.R.L.; MANTOVANI, D.M.B.; CARVALHO, P.R.N.; MORAES, R.M.M. **Análises químicas de alimentos**. Campinas: ITAL, 1990. 121 p. (Manual Técnico).

CHIOU, D.G.; EDAGI, F.K.; MAIA, F.A.; KLUGE, R.A. Destanização de caquis cv. Giombo em diferentes concentrações de etanol e tempos de exposição. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA USP, 14., 2006, Piracicaba.

**Resumos...** Piracicaba: ESALQ, 2006. Resumo 1644.

CHIOU, D.G.; EDAGI, F.K.; VITTI, D.C.C.; KLUGE, R.A. Remoção da adstringência de caqui 'Giombo' em função da concentração de etanol, tempo de exposição e temperaturas de destanização. In: WORKSHOP INTERNACIONAL DE PÓS-COLHEITA DE FRUTAS, 2., 2007, Campinas, **Resumos...**

COLLINS, R.J.; TISDELL, J.S. The influence of storage time and temperature on chilling injury in Fuyu and Suruga persimmon (*Diospyros kaki* L.) grown in subtropical Australia. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 6, n. 2, p. 149-157, 1995.

HARDENBURG, R.E.; WATADA, A.E.; WANG, C.Y. **The commercial storage of fruits, vegetables, and florist, and nursery stocks**. Washington: USDA, 1986. 130 p. (Agriculture Handbook, 66).

ITO, S. The persimmon. In: HULME, A.C. **The biochemistry of fruits and their products**. London: Academic Press, 1971. v. 2, chap. 8, p. 281-301.

ITTAH, Y. Sugar content changes in persimmon fruits (*Diospyros kaki* L.) during artificial ripening with CO<sub>2</sub>: a possible connection to deastringency mechanisms. **Food Chemistry**, London, v. 48, n. 1, p. 25-29, 1993.

KADER, A.A. **Postharvest technology of horticultural crops**. Oakland: University of California, Division of Agriculture and Natural Resources, 1992. 296 p.

KATO, K. Astringency removal and ripening as related to etanol concentration in persimmon fruits. **Journal of the Japanese Society for Horticultural Science**, Tokyo, v. 53, n. 3, p. 278-289, 1984.

\_\_\_\_\_. Astringency removal and ripening related to temperature during the astringency removal ethanol in persimmon fruits. **Journal of the Japanese Society for Horticultural Science**, Tokyo, v. 55, n. 4, p. 498-509, 1987.

KLUGE, R.A.; NACHTIGAL, J.C.; FACHINELLO, J.C.; BILHALVA, A.B. **Fisiologia e manejo pós-colheita de frutas de clima temperado**. Pelotas: Ed. UFPel, 1997. 163 p.

LUO, Z. Effect of 1-methylcyclopropene on ripening of postharvest persimmon (*Diospyros kaki* L.) fruit. **LWT-Food Science and Technology**, Amsterdam, v. 40, n. 2, p. 285-291, 2005.

MARTINS, F.P.; PEREIRA, F.M. **Cultura do caquizeiro**. Jaboticabal: FUNEP, 1989. 71 p.



MAZZUZ, C.F. **Calidad de frutos cítricos**: manual para sugestion desde la recoleccion hasta la expedicion. Barcelona: Ediciones de Horticultura, 1996. 202 p.

MUÑOZ, V.R.S. **Destanização do caqui (*Diospyros kaki* L.) 'Rama Forte'**. 2002. 164 p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

ORTIZ, G.I.; SUGAYA, S.; SEKOSAWA, Y.; ITO, H.; WADA, K.; GEMMA, H. Efficacy of 1-methylcyclopropene in prolonging the shelf-life of 'Rendaiji' persimmon fruits previously subjected to astringency removal treatments. **Journal of the Japanese Society for Horticultural Science**, Tokyo, v. 74, n. 3, p. 248-254, 2005.

OSHIDA, M.; YONEMORI, K.; SUGIURA, A. On the nature of coagulated tannins in astringency-type persimmon fruit after an artificial treatment of astringency removal. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 8, n. 4, p. 317-327, 1996.

PENTEADO, S.R. Cultura do caquizeiro. In: \_\_\_\_\_. **Fruticultura de clima temperado em São Paulo**. Campinas: Fundação Cargill, 1986. cap. 8, p. 157-173, 1986.

PERÉZ-MUNUERA, I.; HERNANDO, I.; LAREA, V.; BESADA, C.; ARNAL, L.; SALVADOR, A. Microstructural study of chilling injury alleviation by 1-methylcyclopropene in persimmons. **Hortscience**, Alexandria, v. 44, n. 3, p. 742-745, 2009.

RAGAZZINI, D. **El kaki**. Madrid: Ed. Mundi-Prensa, 1985. 176 p.

SALUNKHE, D.K.; DESAI, B.B. Persimmon. In: \_\_\_\_\_. **Postharvest biotechnology of fruits**. Boca Raton: CRC Press, 1984. v. 2, chap. 15, p. 105-109.

SALVADOR, A.; ARNAL, L.; BESADA, C.; LARREA, V.; QUILES, A.; PÉREZ-MUNUERA, I. Physiological Susceptibility of Spanish melon fruits to chilling injury during cold storage. **Acta Horticulturae**, Wageningen, n. 682, p. 1219–1225, 2007.

SEYMOUR, G.B.; TAYLOR, J.E.; TUCKER, G.A. **Biochemistry of fruit ripening**. London: Chapman & Hall, 1993. 464 p.

SISLER, E.C.; SEREK, M. Inhibitors of ethylene responses in plants at the receptors level: recent developments. **Physiologia Plantarum**, Lund, v. 100, p. 577-582, 1997.

SUGIURA, A.; YONEMORI, K.; HARADA, H.; TOMANA, T. Changes in the ethanol and acetaldehyde contents of Japanese persimmon fruits in relation to natural loss of astringency. **Studies from the Institute of Horticulture**, Kyoto, v. 9, p. 41-47, 1979.

TAIRA, S.; ITAMURA, H.; ABE, K.; OOI, K.; WATANABE, S. Effects of harvest maturity on removal of astringency in Japanese persimmon (*Diospyros kaki*), 'Hiratanenashi' fruits. **Journal of the Japanese Society for Horticultural Science**, Tokyo, v. 58, n. 4, p. 813-818, 1990.

TAYLOR, J.E. Exotics. In: SEYMOUR, G.B.; TAYLOR, J.E.; TUCKER, G.A. **Biochemistry of fruit ripening**. London: Chapman & Hall, 1993. chap. 5, p. 151-186.

TERRA, F.A.M.; EDAGI, F.K.; PUPIN, F.; KLUGE, R.A. Destanização de caquis cv. Giombo em diferentes temperaturas e tempos de exposição. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA USP, 14., 2006, Piracicaba. **Resumos...** Piracicaba: ESALQ, 2006. Resumo 1959.



### 3 USO DO 1-METILCICLOPROPENO ASSOCIADO AO ARMAZENAMENTO REFRIGERADO E AO TRATAMENTO DE DESTANIZAÇÃO DE CAQUI 'GIOMBO'

#### Resumo

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a combinação dos tratamentos de remoção de adstringência; aplicação de 1-metilciclopropeno (1-MCP) e refrigeração para o aumento do potencial de armazenamento de caquis 'Giombo', evitando rápido amolecimento de polpa decorrente do processo de destanização. Os frutos foram acondicionados em câmaras de destanização sendo submetidos por 12 horas ao álcool etílico ( $3,5 \text{ mL Kg}^{-1}$ ), ao 1-MCP ( $1000 \text{ nL L}^{-1}$ ) e à combinação entre eles, sendo que os frutos também foram armazenados durante 30 dias sob refrigeração ( $5^\circ\text{C}$  e 90% UR). As determinações realizadas foram: firmeza de polpa, índice de adstringência, pH, teor de sólidos solúveis, cor de casca, cor de polpa e teor de taninos solúveis. As avaliações foram realizadas antes da aplicação dos tratamentos (caracterização do fruto), no primeiro dia após o armazenamento refrigerado e a cada 2 dias durante 15 dias. Frutos tratados com 1-MCP e frutos do controle apresentaram maior firmeza de polpa no final do período de análises em relação aqueles tratados apenas com etanol. Frutos submetidos ao etanol apresentaram rápida perda de adstringência, enquanto os frutos não tratados e aqueles tratados apenas com 1-MCP se mantiveram adstringentes durante os 15 dias de análises. A aplicação de 1-MCP não interfere na remoção de adstringência com etanol em caquis 'Giombo' e evita perdas excessivas de firmeza dos frutos. O 1-MCP, quando aplicado isoladamente, retarda o amadurecimento e a remoção natural da adstringência.

Palavras-chave: *Diospyros kaki*; Etileno; Adstringência; Etanol

#### Abstract

The aim of this work was to evaluate the possibility of the combination among astringency removal process and 1- methylcyclopropene (1-MCP) application, using cold storage, for increase of potential storage of persimmons 'Giombo', avoiding quick flesh softening, symptom observed due to astringency removal process. Fruits were packed in astringency removal chambers being undertaken for 12 hours to ethyl alcohol ( $3.5 \text{ mL Kg}^{-1}$ ), to 1-MCP ( $1,000 \text{ nL L}^{-1}$ ) and the combination among them. The fruits were also storage for 30 days a  $5^\circ\text{C}$  and 90% RH. Firmness, astringency index, pH, soluble solids content, peel color, pulp color and soluble tannins content were analyzed. The evaluations were performed before treatments application (fruit characterization), at the first day after cold storage and every two day during 15 days. Fruit treated with 1-MCP and control fruit showed higher flesh firmness at the end of analyses period in relation to those treated only with ethanol. However, fruit treated with ethanol presented quick astringency loss while not treated fruit or those fruit treated only with 1-MCP maintained astringency during the 15 days of analyses. The application of 1-MCP does not interfere on astringency removal utilizing ethanol in 'Giombo' persimmons and reduce firmness

losses of fruit. The 1-MCP, when applied alone, slows ripening and natural astringency loss.

Keywords: *Diospyros kaki*; Ethylene; Astringency; Ethanol

### 3.1 Introdução

O caqui (*Diospyros kaki* L.) é originário da Ásia, mais precisamente China, e chegou a São Paulo em 1890. A expansão da cultura só ocorreu a partir de 1920 com a chegada dos imigrantes japoneses que trouxeram outras variedades e o domínio das técnicas de produção (SATO; ASSUMPÇÃO, 2002).

O caqui 'Giombo' é pertencente ao grupo variável, os quais apresentam polpa clara e adstringente quando ocorre desenvolvimento partenocárpico dos frutos, e polpa escura e não adstringente na presença de sementes (CAMPO-DALL'ORTO et al., 1996). Porém, a grande maioria dos frutos dessa variedade se apresenta adstringente no momento da colheita, o que torna necessário o uso de processos de remoção de adstringência para que os frutos possam ser comercializados. Os taninos encontrados no caqui são classificados como taninos galotaninos, sendo polímeros do ácido gálico (EDAGI; KLUGE, 2009).

Existem diferentes métodos para a destanização de frutos taninosos, sendo os mais utilizados a aplicação de vapor de álcool etílico, que ativa a enzima álcool desidrogenase, com subsequente acúmulo de acetaldeído, e a promoção da anaerobiose, que induz a transformação do piruvato em acetaldeído em uma reação catalisada pela enzima piruvato descarboxilase (EDAGI; KLUGE, 2009). No Brasil, o método mais utilizado para destanizar caquis é através da exposição dos frutos a vapores de álcool etílico. A eficiência desse processo consiste no fato do álcool etílico penetrar no fruto de caqui através da casca e ser transformado em acetaldeído pela ação da enzima álcool desidrogenase. Os taninos solúveis, responsáveis pela adstringência, são polimerizados pelo acetaldeído tornando-se, assim, insolúveis e não adstringentes (MATSUO; ITOO, 1982).

Um dos inconvenientes dos processos de remoção de adstringência é que eles causam, de alguma forma, estresse aos frutos e, conseqüentemente, aceleram o amadurecimento e senescência dos mesmos. Com isso, os frutos apresentam rápida

perda de firmeza de polpa após serem submetidos aos tratamentos de destanização, o que reduz a vida pós-colheita. Portanto, a remoção de adstringência sem a perda de firmeza é um dos objetivos principais para a manutenção da qualidade pós-colheita de caquis (PÉREZ-MUNUERA, 2009).

O 1-metilciclopropeno (1-MCP), uma molécula reportada como forte bloqueadora do sítio de ação do etileno (SISLER; SEREK, 1997), tem sido utilizado para atenuar os efeitos do amadurecimento e senescência de diversos frutos. Assim, o uso do 1-MCP para retardar o processo de amolecimento pode ser essencial no prolongamento da vida de prateleira de frutos como o caqui (ORTIZ, 2005).

O caqui 'Giombo' apresenta também alguns problemas de comercialização. Entre eles está o curto período de safra, quando se tem uma grande oferta e conseqüente desvalorização do produto, o que torna a cultura pouco rentável. O adequado armazenamento sob condições refrigeradas possibilita uma dilatação no período de comercialização, de forma a oferecer o produto numa época do ano em que normalmente encontra-se pouco disponível, evitando também a queda excessiva de preços (ANTONIOLLI et al., 2002) Porém, uma das principais preocupações com relação ao armazenamento refrigerado é a acelerada queda da firmeza de polpa após a retirada da refrigeração (ANTONIOLLI et al., 2002; SALVADOR et al., 2007).

Considerando os aspectos levantados, esse trabalho tem como objetivo verificar a possibilidade de aplicação de vapor de etanol para a destanização, associado ao 1-MCP e ao armazenamento refrigerado em caqui 'Giombo', visando obter frutos destanizados e com firmeza preservada, mantendo sua qualidade, e assim prolongando o período de comercialização e oferta do produto.

### **3.2 Material e Métodos**

A cultivar Giombo utilizada neste presente trabalho e foi proveniente de propriedade comercial localizada no município de Mogi das Cruzes (23°31'S 46°11'O e 742m de altitude). Após a colheita, os frutos foram transportados para o Laboratório de Fisiologia e Bioquímica de Pós-Colheita do Departamento de Ciências Biológicas, ESALQ/USP, sendo submetidos a uma rigorosa seleção, obtendo um lote homogêneo

quanto ao tamanho, formato, cor de casca e presença de danos mecânicos, de acordo com as Normas de Classificação, Padronização e Identificação de Caqui (PROGRAMA BRASILEIRO DE MODERNIZAÇÃO DA HORTICULTURA, 2000).

Os frutos foram acondicionados em caixas de papelão (60cm x 40cm x 20cm), sendo estas colocadas no interior de contentores com ventiladores internos que possibilitassem a homogeneização da mistura gasosa. Os contentores foram colocados no interior de câmaras mantidas sob condições de  $22^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  e  $90 \pm 5\%$  UR.

Os seguintes tratamentos foram aplicados: 1) aplicação de etanol  $3,50 \text{ mL Kg}^{-1}$  durante 12h + armazenamento refrigerado; 2) aplicação de 1-MCP  $1000 \text{ nL L}^{-1}$  durante 12h + armazenamento refrigerado; 3) aplicação de 1-MCP  $1000 \text{ nL L}^{-1}$  durante 12h e posterior aplicação de etanol  $3,50 \text{ mL Kg}^{-1}$  durante 12h + armazenamento refrigerado; 4) aplicação de 1-MCP  $1000 \text{ nL L}^{-1}$  durante 12h + armazenamento refrigerado + aplicação de etanol  $3,50 \text{ mL Kg}^{-1}$  durante 12h após o armazenamento refrigerado; 5) controle: frutos sem tratamento, apenas refrigerados.

Para a aplicação de álcool etílico foram colocadas bandejas de alumínio na parte inferior dos contentores. Em seguida, os contentores foram fechados procedendo-se à homogeneização da mistura gasosa através do funcionamento dos ventiladores internos. Para a aplicação de 1-MCP os frutos foram colocados em contentores herméticos contendo solução com a concentração desejada de 1-MCP. A manutenção em câmaras sob condições de  $22^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  e  $90 \pm 5\%$  UR proporcionou a vaporização do álcool etílico e da solução de 1-MCP.

O armazenamento refrigerado consistiu na manutenção dos frutos a  $5^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  e  $90 \pm 5\%$  UR durante 30 dias. As avaliações foram realizadas antes do tratamento (caracterização do fruto), um dia após o armazenamento refrigerado e a cada 2 dias, durante 15 dias, quando os frutos ficaram expostos a  $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  e  $90\% \pm 5\%$  UR .

O delineamento experimental foi inteiramente ao acaso, com o fatorial  $5 \times 8$  (5 tratamentos e 8 períodos de armazenamento) com quatro repetições constituídas de quatro frutos por tratamento.

As seguintes variáveis foram analisadas:

a) Firmeza de polpa: foi medida com penetrômetro digital, com ponteira de 8mm, efetuando-se duas leituras em lados opostos na região equatorial dos frutos, após a

remoção de uma pequena porção da casca. Os resultados foram expressos em Newtons (N).

b) Índice de adstringência: foi realizado um corte transversal na região equatorial do fruto, sendo esta metade colocada em contato como papel de filtro banhado com uma solução de cloreto férrico (CAMPO-DALL'ORTO et al., 1996). O tanino, na forma solúvel, reage com o cloreto férrico, tornando-se escurecido. A avaliação dos papéis foi feita por análise visual, onde as notas de 1 a 5 foram dadas a cada fruto carimbado, onde 1 = não taninoso; 2 = ligeiramente taninoso; 3 = mediamente taninoso; 4 = taninoso; e 5 = muito taninoso.

c) Taninos solúveis: O teor de taninos solúveis foi determinado espectrofotometricamente utilizando-se o reagente de Follin-Denis, segundo técnica recomendada por Carvalho et al. (1990), onde uma amostra de 5 g de polpa triturada e homogeneizada é diluída para um volume final de 100mL com água destilada do qual retira-se uma alíquota de 5mL. A esta alíquota adiciona-se reagente de Follin-Denis e solução de carbonato de sódio; em seguida a solução é filtrada, determinando-se em a absorvância a 760nm. É utilizada, como padrão, uma solução de ácido tânico ( $0,1\text{g L}^{-1}$ ). Os resultados foram expressos em miligramas de ácido gálico por grama de polpa ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

d) Teor de sólidos solúveis (SS): foi medido através de um refratômetro digital, sendo realizada a leitura em  $^{\circ}\text{Brix}$  e correção para  $20^{\circ}\text{C}$ .

e) pH: foi mensurado utilizando-se um pHmetro digital.

f) Cor de casca e polpa: foram realizadas medições com um colorímetro Minolta CR-300, utilizando o sistema  $L^*a^*b^*$ , onde  $L^*$  representa a luminosidade que varia de -100 (escuro) a +100 (claro). Os índices  $a^*$  e  $b^*$  são coordenadas de croma, as quais variam de  $-a^*$  (verde) a  $+a^*$  (vermelho) e de  $-b^*$  (azul) a  $+b^*$  (amarelo), ambos com variação entre -60 a +60. As medidas foram feitas em 4 pontos na região equatorial dos frutos. Para a análise da cor de casca e de polpa foi calculado o índice de cor (IC), que é determinado através da seguinte fórmula:  $\text{IC} = (1000 \cdot a^*) / (L^* \cdot b^*)$  de acordo com a metodologia utilizada por Mazzuz (1996). Os valores de IC variam de -20 a +20. Quanto maior o valor do índice de cor, mais próximo do vermelho é a cor dos frutos e quanto menor o valor do índice de cor, mais próximo do verde é a cor dos frutos.



Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância e as médias foram comparadas pelo teste da diferença mínima significativa ( $p \leq 0,05$ ), em que as diferenças entre dois tratamentos maiores que a soma de dois erros padrões foram consideradas significativas (MORETTI et al., 2002; VITTI et al., 2004).

### 3.3 Resultados e Discussão

Logo após a retirada dos frutos do armazenamento refrigerado os caquis apresentavam firmeza próxima a 30 N. Durante o período de armazenamento em temperatura ambiente (15 dias) os frutos apresentaram perda de firmeza sendo identificadas algumas variações de acordo com o tratamento recebido (Figura 1). Frutos tratados com álcool etílico, isoladamente ou associado ao 1-MCP, foram aqueles que apresentaram maiores perdas de firmeza, sendo que no terceiro dia a 25°C, a firmeza encontrava-se abaixo de 15 N (Figura 1).

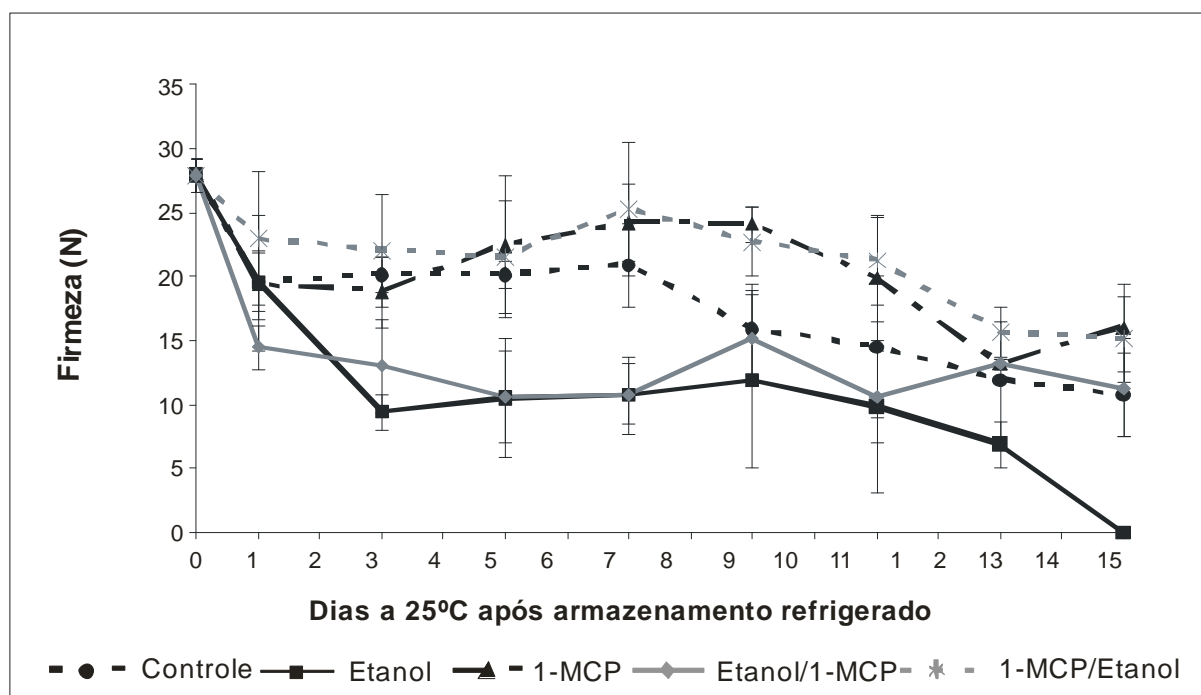


Figura 1 - Efeito dos tratamentos sobre a firmeza de polpa de caquis 'Giombo' armazenados a 5°C e 90% UR durante 30 dias e depois de mantidos a 25°C e 90% UR durante 15 dias. As barras verticais representam o desvio padrão da média (n=4)

O caqui, sendo um fruto climatérico, continua o seu amadurecimento após a colheita, sendo que um dos indicadores do amadurecimento é a perda de firmeza de polpa. O processo de destanização, seja ele realizado com a utilização de dióxido de carbono ou com vapores de álcool etílico, por ser uma técnica muito estressante para o fruto, acelera o processo de amadurecimento, fazendo com que o fruto perca firmeza muito rapidamente. Segundo Antonioli et al.(2002) e Salvador et al. (2007), uma das principais preocupações com relação ao armazenamento refrigerado é a acelerada queda da firmeza de polpa após a retirada da refrigeração. Baixas firmezas, ao redor de 20N, podem ser consideradas abaixo do limite de comercialização (NORMAS DE CLASSIFICAÇÃO DO CAQUI, 2000).

Após 13 dias de armazenamento, os frutos tratados com álcool etílico foram descartados devido ao excessivo amolecimento e à presença de podridões. A aplicação de 1-MCP logo após a destanização com álcool etílico, embora não tenha evitado perda inicial de firmeza de polpa, conseguiu manter os frutos em um nível de firmeza aceitável até a final do experimento. Uma manutenção maior manutenção de firmeza também foi observada em caquis 'Fuyu' tratados com diferentes concentrações de 1-MCP e armazenados a 0°C durante 30 e 90 dias (GIRARDI et al., 2003).

O amolecimento da polpa está relacionado com a degradação de parede celular, mediada, principalmente, por enzimas pectinolíticas. Tian et al. (1991) observaram aumento da atividade da pectinametilesterase, aumento da concentração de pectina solúvel e acréscimo da atividade de poligalacturonase, juntamente com o decréscimo na firmeza dos frutos.

No presente trabalho, os frutos tratados com 1-MCP apresentaram manutenção da firmeza de polpa, inclusive aqueles que posteriormente foram submetidos ao vapores de álcool etílico. Frutos tratados com este composto e, posteriormente com etanol apresentaram, ao final de 15 dias de armazenamento, valores de firmeza superior aos frutos controle, o que pode ser considerado incomum, já que o álcool etílico geralmente causa estresse aos frutos. Ortiz et al. (2005) observaram que 80% dos caquis 'Rendaji' destanizados com etanol e sem nenhum tratamento adicional estavam amolecidos após 19 dias de armazenamento a 20°C, enquanto que sob as

mesmas condições de armazenamento, apenas 16,7% dos caquis destanizados e tratados com 1-MCP apresentavam-se moles nesse período.

O 1-MCP é conhecido por bloquear o sitio de ação do etileno e pode ter atuado no bloqueio da ação desse hormônio vegetal. O etileno parece participar da ativação de enzimas degradativas da parede celular, e uma vez bloqueada a sua ação com 1-MCP, possivelmente houve uma menor expressão destas enzimas, contribuindo para a manutenção da firmeza de polpa em níveis mais altos.

Durante o armazenamento refrigerado em baixas temperaturas os caquis também podem apresentar amolecimento devido às injúrias pelo frio (ARNAL; DEL RÍO, 2004; SALVADOR et al., 2005), fato esse que pode reduzir o período de armazenamento pós-colheita. Pérez-Munuera (2009) observaram que a utilização de 500 nL L<sup>-1</sup> de 1-MCP associado à refrigeração reduziu as injúrias pelo frio em caquis 'Rojo Brillante' armazenados por 40 dias a 1°C. No presente trabalho não ocorreu injúrias pelo frio nos frutos.

Todos os frutos pertencentes aos tratamentos que envolveram a aplicação de vapores de álcool etílico apresentaram perda da adstringência no decorrer no período de armazenamento, avaliada por meio do índice de adstringência (Figura 2). Essa queda no índice de adstringência ocorreu bruscamente nos tratamentos onde os frutos foram tratados primeiramente com o etanol, sendo que o índice 1 foi observado logo no primeiro dia após a retirada dos frutos do armazenamento refrigerado, mantendo-se assim durante todo o período de armazenamento em temperatura ambiente. Já nos frutos tratados com 1-MCP antes do etanol não houve queda tão brusca no índice de adstringência, tendo atingido o índice 1 no sétimo dia de armazenamento, mantendo-se assim até o final dos 15 dias.

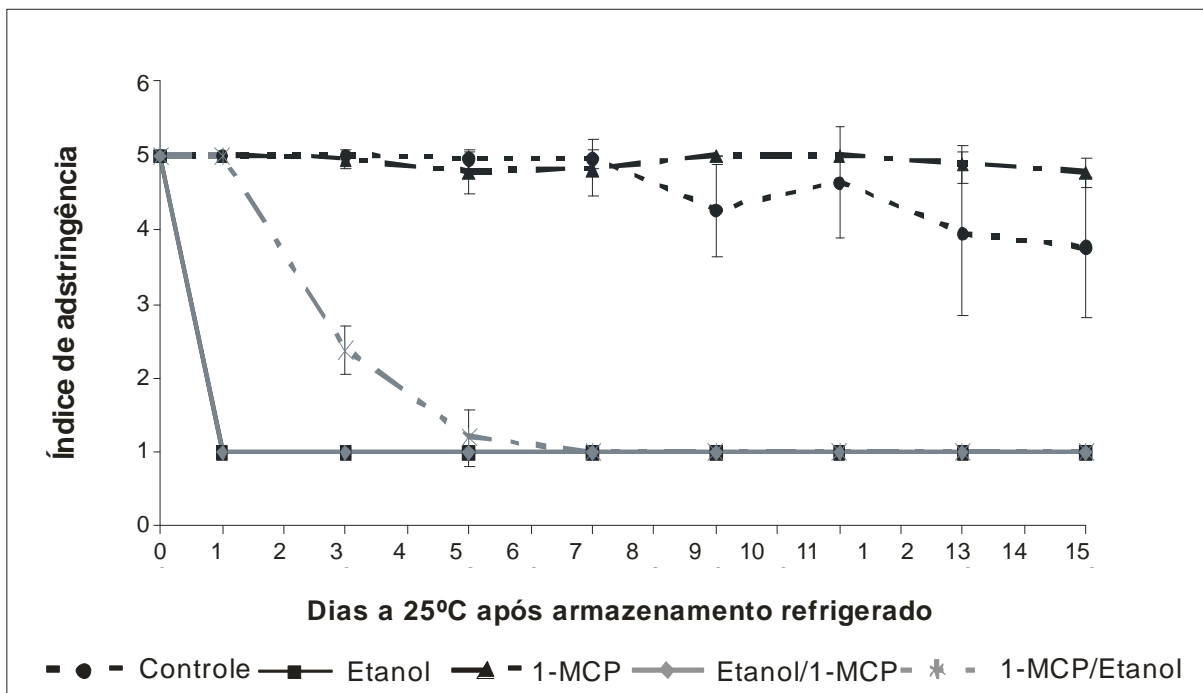


Figura 2 - Efeito dos tratamentos sobre o índice de adstringência de caquis 'Giombo' armazenados a 5°C e 90% UR durante 30 dias e depois de mantidos a 25°C e 90% UR durante 15 dias. As barras verticais representam o desvio padrão da média (n=4)

Como era esperado, os frutos não tratados e os tratados com 1-MCP não apresentaram perda de adstringência durante o período de armazenamento em temperatura ambiente. Frutos tratados com 1-MCP apresentarem índices próximos a 5 até o último dia de análise. Esses dados corroboram com aqueles obtidos de firmeza e comprovam a eficácia do 1-MCP em retardar o processo de amadurecimento e senescência dos frutos, sendo que, nesse caso, ele retarda a perda natural de adstringência pelo fruto.

Já os frutos não tratados tiveram leve queda no índice de adstringência a partir do nono dia de armazenamento, se mantendo com um índice ao redor de 4 até o último dia de armazenamento. Essa diminuição no índice de adstringência no final do período de armazenamento está relacionada, provavelmente, com o amadurecimento e com a perda de firmeza de polpa dos mesmos, já que durante o amolecimento ocorre um aumento das pectinas solúveis, liberadas pela degradação das paredes celulares. Essas pectinas podem sofrer interações covalentes e não covalentes com as moléculas de taninos solúveis, formando polímeros de taninos, tornando-os insolúveis e, assim,

removendo a adstringência dos frutos. Tal ação das pectinas solúveis pode ser a explicação da diminuição da adstringência de frutos que não sofreram qualquer tratamento de destanização e estão em um estágio de maturação avançado (TAIRA et al., 1997).

Os frutos tratados com etanol tiveram queda acentuada nos valores de taninos solúveis logo nos primeiros dias de análise (Figura 3). Tal fato ocorreu principalmente nos frutos dos tratamentos onde apenas o álcool etílico foi aplicado e onde esse produto foi aplicado antes do 1-MCP, cujos resultados remetem a valores de taninos solúveis próximos a zero logo no primeiro dia após a retirada dos frutos da refrigeração. Os frutos que foram submetidos ao 1-MCP antes do álcool etílico também apresentaram queda nos teores de taninos solúveis no terceiro dia, demonstrando que o 1-MCP aplicado de forma antecipada não exerce influência no processo de destanização com etanol, não interferindo, assim, na polimerização das moléculas de tanino.

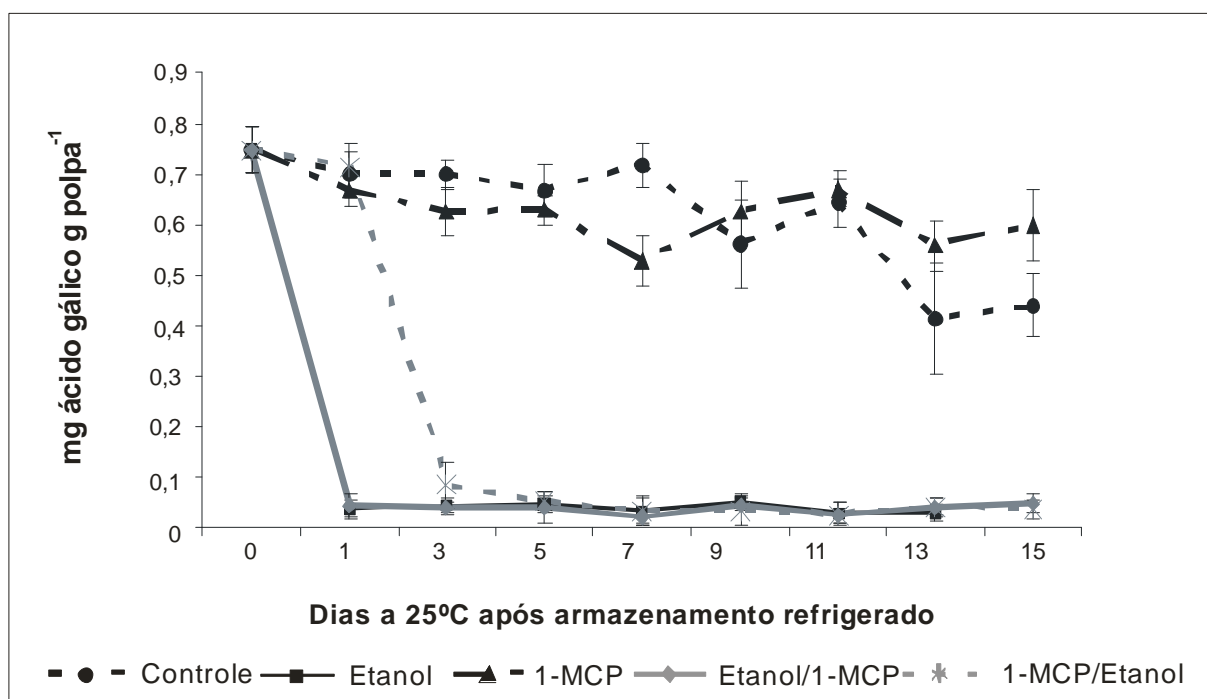


Figura 3 - Efeito dos tratamentos sobre o teor de taninos solúveis de caquis ' Giombo' armazenados a 5°C e 90% UR durante 30 dias e depois de mantidos a 25°C e 90% UR durante 15 dias. As barras verticais representam o desvio padrão da média (n=4)

Os frutos do controle e aqueles tratados somente com o 1-MCP apresentaram tendência de leve decréscimo no teor de taninos solúveis ao longo do armazenamento, o que pode indicar o início do processo natural de remoção de adstringência devido ao amadurecimento.

De forma geral, o teor de SS apresentou diminuição ao longo do período de conservação para todos os tratamentos (Figura 4), com mais intensidade naqueles onde o processo de remoção de adstringência com álcool etílico esteve envolvido. Este fato esse que pode ser explicado, em parte, pela insolubilização das moléculas de tanino provocada pelo processo de destanização. Os frutos não tratados ou tratados apenas com o 1-MCP apresentaram relativa estabilidade nos teores de SS durante o período de armazenamento em temperatura ambiente, sendo ainda que, nos frutos não tratados, foi observada queda nos teores de SS a partir do 13º dia de armazenamento, o que pode ser interpretado com o início do amadurecimento. Outro processo que explica a diminuição dos SS nos caquis é o consumo dos açúcares na respiração dos frutos durante o armazenamento, o que mantém o fruto vivo após a colheita (CHITARRA; CHITARRA, 2005).

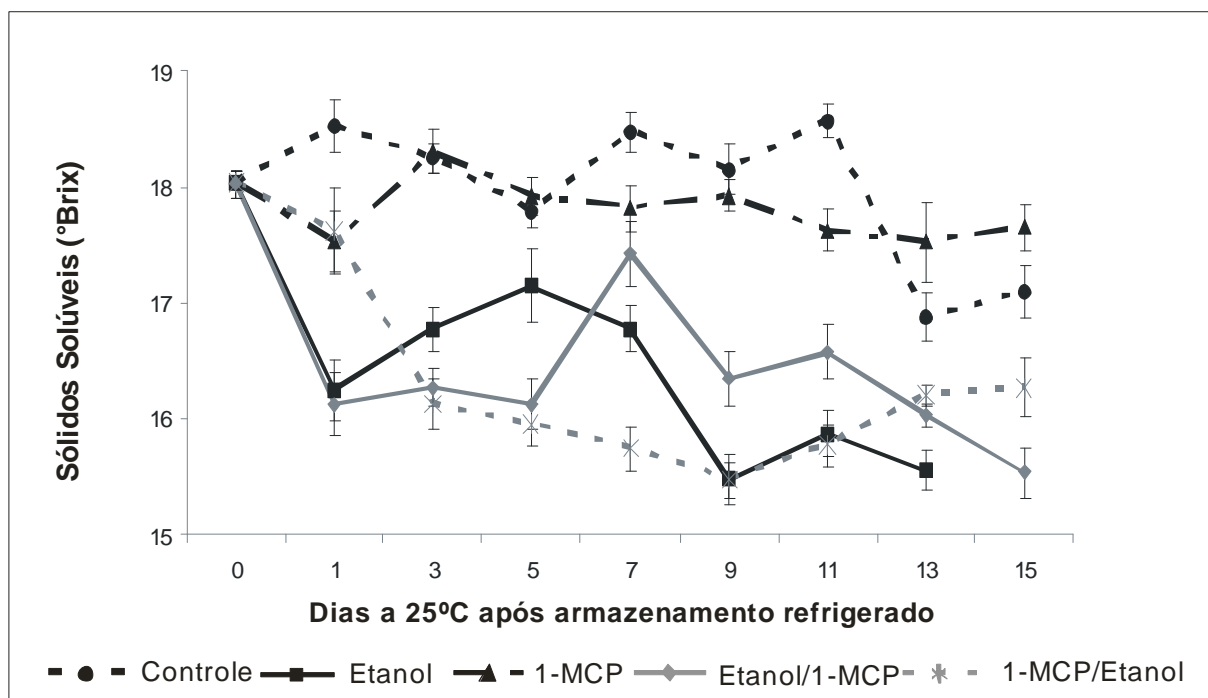


Figura 4 - Efeito dos tratamentos sobre o teor de sólidos solúveis de caquis ' Giombo' armazenados a 5°C e 90% UR durante 30 dias e depois de mantidos a 25°C e 90% UR durante 15 dias. As barras verticais representam o desvio padrão da média (n=4)

Houve um aumento inicial do pH (Figura 5), o que é normal, considerando que o tanino é um ácido orgânico (ácido gálico) e que a sua insolubilização em polímeros gera uma elevação no valor de pH (diminuição da acidez) dos caquis. Portanto, ao final dos 15 dias de armazenamento em temperatura ambiente, frutos destanzados com etanol apresentaram um valor de pH superior aqueles não tratados ou tratados somente com 1-MCP. A elevação no valor do pH também pode ser devido ao consumo de ácidos orgânicos na respiração, pois eles também constituem substratos respiratórios (CHITARRA; CHITARRA, 2005).

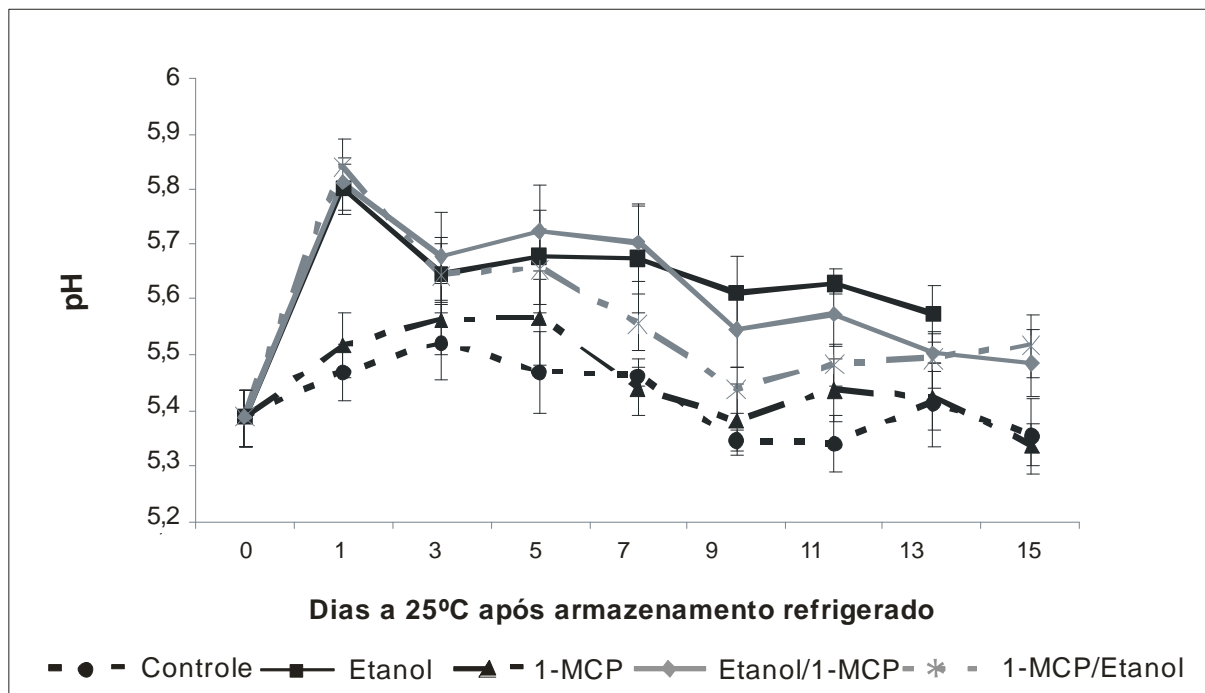


Figura 5 - Efeito dos tratamentos sobre o potencial hidrogeniônico de caquis 'Giombo' armazenados a 5°C e 90% UR durante 30 dias e depois de mantidos a 25°C e 90% UR durante 15 dias. As barras verticais representam o desvio padrão da média (n=4)

Os valores de índice de cor de casca e de polpa apresentaram evolução durante o armazenamento (Figuras 6 e 7). Todos os tratamentos apresentaram evolução nesse índice, indicando que os frutos sofreram mudança de coloração após serem retirados do armazenamento refrigerado. Contudo, as mudanças na coloração, tanto na casca quanto na polpa, só sofreram alterações significativas a partir do 11º dia de armazenamento quando o incremento nesse índice foi mais acentuado. Esse maior incremento nesse período pode ser devido ao pico climatérico, o qual deve ter acontecido dias antes. O climatérico se caracteriza pelo aumento da produção de etileno e da taxa respiratória, o que acelera o amadurecimento dos frutos, sendo que, uma das conseqüências disso, é a rápida mudança na cor da casca.



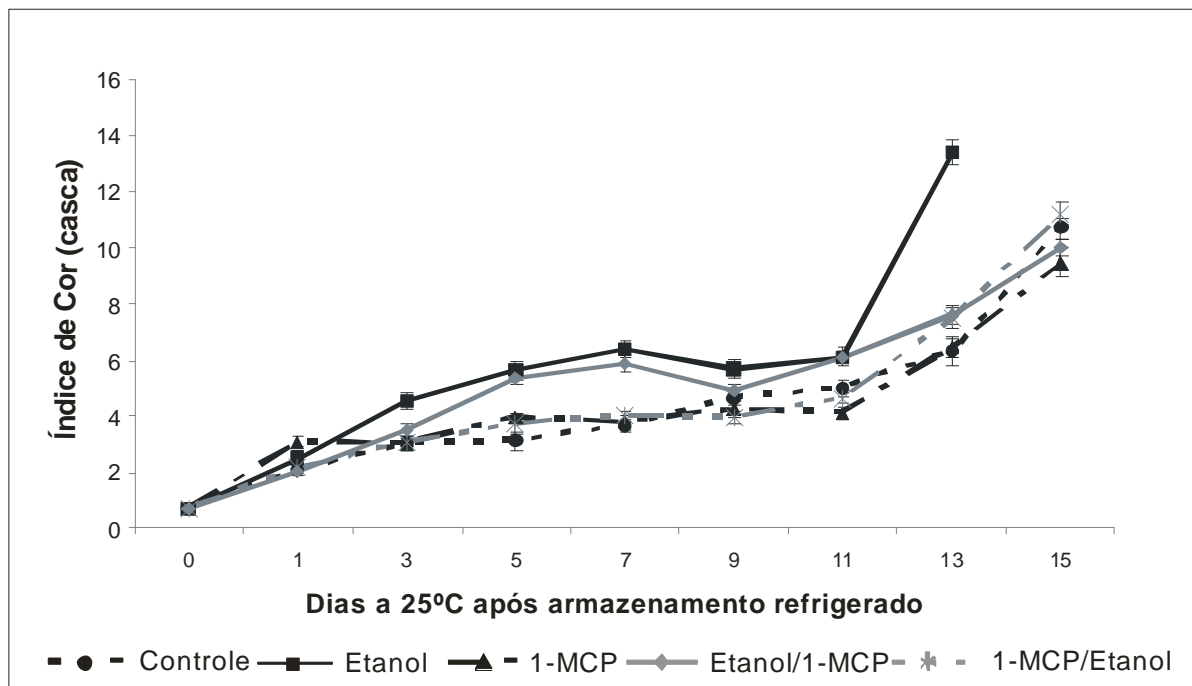


Figura 6 - Efeito dos tratamentos sobre o índice de cor da casca de caquis 'Giombo' armazenados a 5°C e 90% UR durante 30 dias e depois de mantidos a 25°C e 90% UR durante 15 dias. valores variam de (-20 a +20). Valor do índice de cor de +20 representa a cor vermelha; valor de -20 representa a cor verde. As barras verticais representam o desvio padrão da média (n=4)

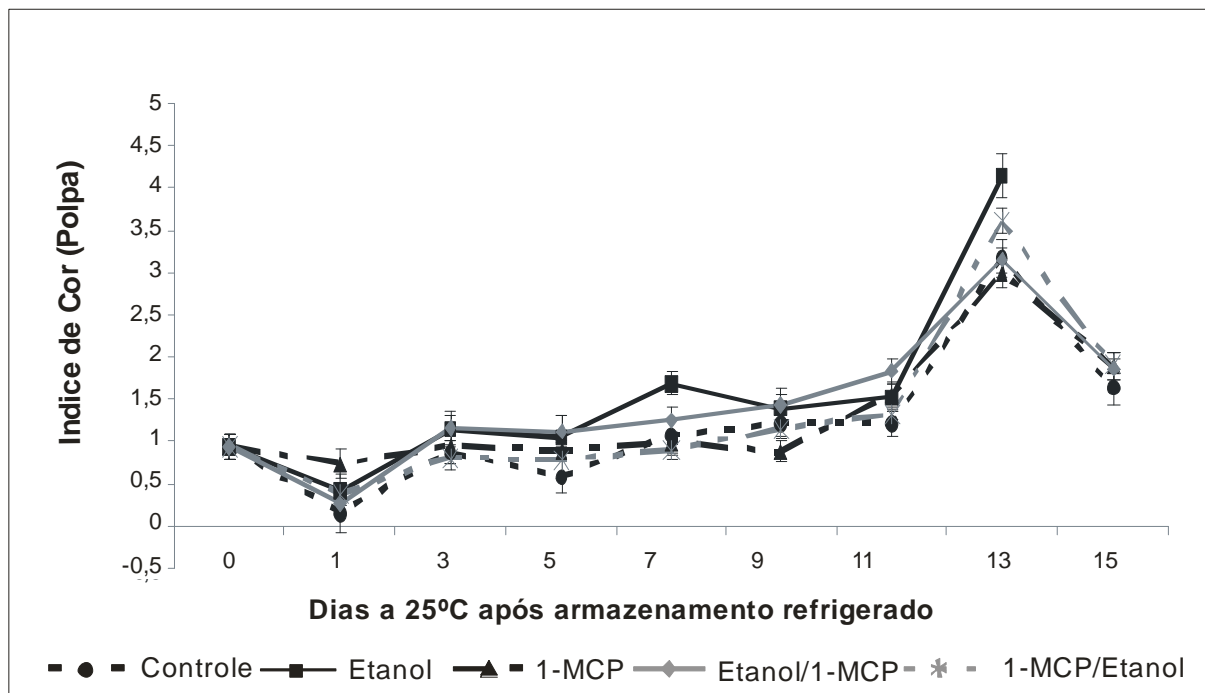


Figura 7 - Efeito dos tratamentos sobre o índice de cor da polpa de caquis 'Giombo' armazenados a 5°C e 90% UR durante 30 dias e depois de mantidos a 25°C e 90% UR durante 15 dias. valores variam de (-20 a +20). Valor do índice de cor de +20 representa a cor vermelha; valor de -20 representa a cor verde. As barras verticais representam o desvio padrão da média (n=4)

Os frutos submetidos à destanização com álcool etílico e sem a aplicação de 1-MCP apresentaram alta elevação no índice de cor na casca no 13º dia de análise. É possível que o etanol tenha acelerado o amadurecimento destes frutos, refletindo-se em uma evolução maior na cor da casca. Por outro lado, Girardi et al. (2003) observaram maior incremento de cor vermelha em caquis 'Fuyu' tratados com diferentes concentrações de 1-MCP e armazenados durante 30 e 60 dias a 0°C quando comparados com caquis não tratados. Segundo os autores, não há, até o momento, na literatura, indicação deste fato, que, em princípio, pode contradizer os efeitos esperados do 1-MCP, como de qualquer outro bloqueador da ação do etileno no desenvolvimento da cor da epiderme de frutas.

A evolução nos valores do índice de cor de polpa foi semelhante para todos os tratamentos, sendo que novamente os frutos submetidos somente ao etanol apresentaram uma maior elevação no 13º de análise. Ortiz et al. (2005), trabalhando

com caquis 'Rendaiji', também observaram uma maior alteração na cor de polpa em frutos destanizados com etanol e não tratados com 1-MCP.

Outro fato observado foi que ao realizar a destanização de caquis utilizando-se álcool etílico é importante evitar o contato direto do álcool com os frutos, pois isso acarreta queimadura nos frutos de caqui, favorecendo a incidência de podridões e redução na vida útil dos frutos. No presente experimento este fato foi observado em alguns frutos onde esse contato direto aconteceu devido ao fato desses frutos rolaem até o fundo dos contentores aonde foi realizado o processo de destanização. Esse rolamento dos frutos, provavelmente, aconteceu durante a movimentação dos contentores para colocá-los na câmara fria.

### 3.4 Considerações Finais

No presente trabalho ficou demonstrado que a aplicação do 1-MCP, previamente à destanização com álcool etílico, não influencia o processo de remoção de adstringência dos frutos. Assim, este composto pode ser aplicado com o objetivo de manter a firmeza de polpa dos frutos, fato desejável para esta cultivar, ao mesmo tempo em que a adstringência é removida com a aplicação do etanol. A refrigeração pode ser usada como auxílio a ambos os tratamentos, proporcionando aumento de vida útil dos frutos.

### Referências

ANTONIOLLI, L.R.; CASTRO, P.R.C.; KLUGE, R.A.; SCARPARE FILHO, J.A. A remoção da adstringência de frutos de caquizeiro 'Giombo' sob diferentes temperaturas. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 5, p. 687-691, 2002.

ARNAL, L.; DEL RÍO, M.A. Effect of cold storage and removal astringency on quality of persimmon fruit (*Diospyros kaki* L.) cv. Rojo Brillante. **Food Science and Technology International**, London, v. 10, p. 179–185, 2004.

CAMPO-DALL'ORTO, F.A.; OJIMA, M.; BARBOSA, W.; ZULLO, M.A.T. Novo processo de avaliação da adstringência dos frutos no melhoramento do caquizeiro. **Bragantia**, Campinas, v. 55, n. 2, p. 237-243, 1996.

CARVALHO, C.R.L.; MANTOVANI, D.M.B., CARVALHO, P.R.N.; MORAES, R.M.M. **Análises químicas de alimentos**. Campinas: ITAL, 1990. 121 p. (Manual Técnico).

CHITARRA, M.I.F.; CHITARRA, A.B. **Pós-colheita de frutos e hortaliças: fisiologia e manuseio**. 2. ed. Lavras: ESAL; FAEPE, 2005. 320 p.

EDAGI, F.K.; KLUGE, R.A. Remoção de adstringência de caqui (*Diospyros kaki* L.): um enfoque bioquímico, fisiológico e tecnológico. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 39, p. 585-594, 2009.

GIRADI, C.L.; PARUSSOLO, A.; DANIELI, R.; CORRENT, A.R.; ROMBALDI, C.V. Conservação de caqui (*Diospyros kaki*, L.), cv. Fuyu, pela aplicação de 1-metilciclopropeno. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 25, n. 1, p. 54-56, 2003.

MATSUO, T.; ITOO, S. A model experiment for de-astringency of persimmon fruit with high carbon dioxide treatment: in vitro gelation of kaki-tannin by reacting with acetaldehyde. **Agricultural Biological Chemistry**, Tokyo, v. 46, p. 683-689, 1982.

MAZZUZ, C.F. **Calidad de frutos cítricos: manual para sugestión desde la recolección hasta la expedición**. Barcelona: Ediciones de Horticultura, 1996. 202 p.

MORETTI, C.L.; ARAÚJO, A.L.; MAROUELLI, W.A.; SILVA, W.L.C. Respiratory activity and browning of minimally processed sweet potatoes. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 20, n. 3, p. 497-500, 2002.

ORTIZ, G.I.; SUGAYA, S.; SEKOSAWA, Y.; ITO, H.; WADA, K.; GEMMA, H. Efficacy of 1-methylcyclopropene in prolonging the shelf-life of 'Rendaiji' persimmon fruits previously subjected to astringency removal treatments. **Journal of the Japanese Society for Horticultural Science**, Tokyo, v. 74, n. 3, p. 248-254, 2005.

PERÉZ-MUNUERA, I.; HERNANDO, I.; LAREA, V.; BESADA, C.; ARNAL, L.; SALVADOR, A. Microstructural study of chilling injury alleviation by 1-methylcyclopropene in persimmons. **Hortscience**, Alexandria, v. 44, n. 3, p. 742-745, 2009.

PROGRAMA BRASILEIRO PARA A MODERNIZAÇÃO DA HORTICULTURA. **Normas de classificação do caqui**. São Paulo: CEAGESP, Centro de Qualidade em Horticultura, 2000. (CQH. Documentos, 22).

SALVADOR, A., ARNAL, L., MONTERDE, A., MARTÍNEZ-JÁVEGA, J.M. Influence of ripening stage at harvest on chilling injury symptoms of persimmon cv. Rojo Brillante stored at different temperatures. **Food Science and Technology International**, London, v. 11, p. 359-365, 2005.

SALVADOR, A.; ARNAL, L.; BESADA, C.; LARREA, V.; QUILES, A.; PÉREZ-MUNUERA, I. Physiological susceptibility of Spanish melon fruits to chilling injury during cold storage. **Acta Horticulturae**, Wageningen, n. 682, p. 1219–1225, 2007.

SATO, G.S.; ASSUMPÇÃO, R. Mapeamento e análise da produção do caqui no Estado de São Paulo. **Informações Econômicas**, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 47-54, 2002.

SISLER, E.C.; SEREK, M. Inhibitors of ethylene responses in plants at the receptors level: recent developments. **Physiologia Plantarum**, Lund, v. 100, p. 577-582, 1997.

TAIRA, S. Astringency in persimmon. **Modern Methods of Plant Analysis**, Berlin, v. 18, p. 97-110, 1996.

TIAN, J.W.; XU, M.X.; HE, P.C. Study on the physiology of postharvest softening of *Diospyros kaki* fruits. **Plant Physiology Communications**, Beijing, v. 2, p. 109-111, 1991.

VITTI, M.C.D.; KLUGE, R.A.; GALLO, C.R.; SCHIAVINATO, M.A.; MORETTI, C.L.; JACOMINO, A.P. Aspectos fisiológicos e microbiológicos de beterrabas minimamente processadas. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 39, n. 10, p. 1027-1032, 2004.

## 4 INIBIÇÃO DA AÇÃO DO ETILENO EM CAQUIS 'GIOMBO' DESTANIZADOS COM ÁLCOOL ETÍLICO

### Resumo

Este trabalho teve como objetivo verificar os efeitos da aplicação de 1-metilciclopropeno (1-MCP) em caquis 'Giombo' destanizados com álcool etílico. Foram aplicadas doses fixas de 1-MCP ( $1000 \text{ nL L}^{-1}$ ) e de álcool etílico ( $3,50 \text{ mL Kg}^{-1}$ ) durante 12 horas, de forma que o momento de aplicação de cada produto e a aplicação de ambos ao mesmo tempo constituiu a formação dos diferentes tratamentos, sendo que os tratamentos foram os seguintes: apenas aplicação de etanol, apenas aplicação de 1-MCP, aplicação de etanol seguida pela aplicação de 1-MCP, aplicação de 1-MCP seguida pela aplicação de etanol, aplicação de etanol e de 1-MCP concomitantemente e frutos não tratados. Após a aplicação dos tratamentos, os frutos foram acondicionados em caixas de plástico e foram armazenados em temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C}$  e 90% UR) durante 15 dias. As análises ocorreram antes da aplicação dos tratamentos (caracterização do fruto), no primeiro dia após o a aplicação dos tratamentos e então a cada 2 dias durante os 15 dias de armazenamento. As determinações realizadas foram: firmeza de polpa, índice de adstringência, pH, teor de sólidos solúveis, teor de taninos solúveis, cor de casca e cor de polpa. Frutos submetidos ao etanol apresentaram perda de adstringência a partir do primeiro dia de análises e estavam completamente não adstringentes a partir do quinto dia, enquanto que os frutos não tratados e aqueles tratados apenas com 1-MCP se mantiveram adstringentes durante os 15 dias de análises. Poucas diferenças foram observadas na firmeza de polpa até o final do período de armazenamento, sendo que os frutos tratados com 1-MCP se mostraram um pouco mais firmes que os dos demais tratamentos. O 1-MCP não tem influência sobre o processo de remoção de adstringência com álcool etílico.

Palavras-chave: *Diospyros kaki*; Destanização; Tanino; Álcool etílico

### Abstract

This present work aimed to verify the effect of application of 1-methylcyclopropene (1-MCP) in 'Giombo' persimmons destringenced with ethyl alcohol. It was applied standard doses of 1-MCP ( $1,000 \text{ nL L}^{-1}$ ) and ethyl alcohol ( $3.50 \text{ mL Kg}^{-1}$ ) during 12 hours. The moment of application of each product and the application of both at the same time consisted the formation of different treatments. Thus, treatments were: single application of ethanol, single application of 1-MCP, application of ethanol followed by an application of 1-MCP, application of 1-MCP followed by an application of ethanol, application of ethanol and 1-MCP at the same time and non treated fruit (control). After treatments application, fruit were packed in plastic recipients and stored at room temperatures ( $25^{\circ}\text{C}$  and 90% RH) during 15 days. The evaluations were performed before treatments application (fruit characterization), at the

first day after cold storage and then every other day during 15 days. Pulp firmness, astringency index, pH, soluble solids content, peel color, pulp color and soluble tannins content were analyzed. Fruit submitted to ethanol presented astringency losses since the first day of analyses and were completely non astringents after five days, while not treated fruit and those only with 1-MCP maintained astringency during the 15 days of analyses. In relation to fruit flesh firmness few differences were observed until the end of storage period, when fruits treated with 1-MCP were a little firmer than the others. The 1-MCP does not have any influence on astringency removal process with ethanol.

Keywords: *Diospyros kaki*; Deastringency; Tannin; Ethyl alcohol

#### 4.1 Introdução

O caquizeiro (*Diospyros kaki* L.), da família Ebenaceae, é originário do continente asiático, mais precisamente da China, de onde foi levado para o Japão, país atualmente maior produtor mundial dessa fruta. Introduzido no Brasil no final do século passado, o caqui rapidamente se expandiu, e nos dias atuais a maior parte da produção brasileira se concentra no Estado de São Paulo, mais precisamente nas regiões de Mogi das Cruzes e Itapetininga.

Apesar de o Brasil ser um dos maiores produtores mundiais, grande parte dos caquis produzidos pelo país pertence ao grupo de variedades que apresentam adstringência, ou seja, que necessitam ser submetidos a processos de destanização antes de serem direcionados ao mercado. As cultivares adstringentes de caqui, como é o caso da cultivar Giombo, apresentam, como principal característica, altos teores de taninos solúveis, responsáveis pela adstringência do fruto. Na boca, os taninos precipitam as proteínas presentes na saliva, principalmente a amilase, a qual uma vez ligada aos receptores de sabor causa uma sensação de secura no palato, característica de alimentos adstringentes (ITTAH, 1993).

Para promover a remoção de adstringência existem diversos métodos, incluindo a aplicação de etileno, a exposição dos frutos em ambiente anóxico e a aplicação de vapor de álcool etílico. Cada método apresenta vantagens e desvantagens, cabendo ao produtor incluir, em seu sistema de produção, o método que se adapte melhor às suas condições, visando a obtenção de frutos não adstringentes, de boa qualidade e com custo acessível (EDAGI; KLUGE, 2009).

No Brasil, devido sua menor exigência em tecnologia, o método de destanização mais utilizado é a aplicação de vapor de álcool etílico. Este tipo de tratamento consiste no armazenamento dos frutos em câmaras sob condições que propiciem a vaporização do álcool. Os vapores de álcool etílico penetram na casca e são transformados em acetaldeído no interior do fruto pela ação da enzima álcool desidrogenase (OSHIDA et al., 1996). O acetaldeído por sua vez é a substância responsável pela polimerização das moléculas de taninos solúveis, tornando-as insolúveis e não adstringentes.

Contudo, o processo de remoção de adstringência é, na realidade, uma aceleração no processo natural do fruto, que perderia a adstringência naturalmente com o decorrer de seu amadurecimento. O maior inconveniente de se acelerar o processo de amadurecimento para promover a destanização dos frutos é a diminuição da sua vida útil. O caqui é um fruto sensível ao etileno, apresentando rápido amadurecimento acompanhado por significativa redução na firmeza da polpa, tornando-se um fruto frágil e extremamente suscetível aos danos mecânicos, o que dificulta o seu transporte e a comercialização. O amolecimento ocorre devido ao aumento da atividade de enzimas de degradação de paredes celulares, tais como a celulase, a pectinametilesterase (PME) e a poligalacturonase (PG) (TAIRA et al., 1997).

Para prolongar o benefício do processo de remoção de adstringência, e atenuar a perda de firmeza que essa tecnologia impõe aos frutos, diferentes técnicas complementares tem sido testadas, como forma de aumentar a resistência dos frutos a armazenamento mais longos. Uma dessas técnicas envolve o controle dos efeitos do etileno através do uso do 1-metilciclopropeno (1-MCP). Descoberto em 1995, o 1-MCP se liga de forma irreversível aos sítios de ação do etileno, bloqueando, assim, a ação desse hormônio (BLANKENSHIP; DOLE, 2003). Assim, com a supressão da produção e da ação do etileno, é possível retardar a velocidade dos processos ligados ao amadurecimento do fruto, e a própria senescência dos frutos, pois também há um adiamento a formação de radicais livres, responsáveis pela saturação de ácidos graxos presentes na membrana plasmática, que causam a descompartimentalização celular (SALA, 1998).



Considerando os aspectos levantados, este trabalho teve como objetivo verificar os efeitos do 1-MCP associado ao processo de remoção de adstringência com álcool etílico em caquis 'Giombo' armazenados em temperatura ambiente.

## 4.2 Material e Métodos

Frutos de caquizeiro 'Giombo' foram colhidos no município de Mogi das Cruzes, SP (23°31'S 46°11'O e 742m de altitude). Após a colheita, os frutos foram transportados para o Laboratório de Fisiologia e Bioquímica de Pós-Colheita do Departamento de Ciências Biológicas, ESALQ/USP, sendo submetidos à rigorosa seleção, obtendo um lote homogêneo quanto ao tamanho, formato, cor de casca e presença de danos mecânicos, de acordo com as Normas de Classificação, Padronização e Identificação de Caqui (PROGRAMA BRASILEIRO DE MODERNIZAÇÃO DA HORTICULTURA, 2000).

Os frutos foram acondicionados em caixas de papelão de (60cm x 40cm x 20cm), sendo estas colocadas no interior de contentores com ventiladores internos que possibilitassem a homogeneização da mistura gasosa. Os contentores foram colocados no interior de câmaras mantidas sob condições de  $22^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  e  $90 \pm 5\%$  UR.

Os seguintes tratamentos foram aplicados: 1) aplicação de etanol ( $3,50 \text{ mL kg}^{-1}$ ) durante 12h; 2) aplicação de 1-MCP ( $1000 \text{ nL L}^{-1}$ ) durante 12h; 3) aplicação de etanol ( $3,50 \text{ mL kg}^{-1}$ ) durante 12h e posterior aplicação de 1-MCP ( $1000 \text{ nL L}^{-1}$ ) durante 12h; 4) aplicação de 1-MCP ( $1000 \text{ nL L}^{-1}$ ) durante 12h e posterior aplicação de etanol ( $3,50 \text{ mL kg}^{-1}$ ) durante 12h; 5) aplicação de 1-MCP ( $1000 \text{ nL L}^{-1}$ ) juntamente com o etanol ( $3,50 \text{ mL kg}^{-1}$ ) durante 12 horas; 6) Controle: frutos sem tratamento.

O delineamento experimental foi inteiramente ao acaso, com o fatorial 6 X 8 (6 tratamentos e 8 períodos de armazenamento) com quatro repetições constituídas de quatro frutos por tratamento.

Para a aplicação de álcool etílico foram colocadas bandejas de alumínio na parte inferior dos contentores. Em seguida, os contentores foram fechados, procedendo-se à homogeneização da mistura gasosa através do funcionamento dos ventiladores internos. Para a aplicação de 1-MCP, os frutos foram colocados em contentores

herméticos contendo solução com a concentração desejada de 1-MCP. A manutenção em câmaras sob condições de  $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  e  $90 \pm 5\%$  UR propiciou a vaporização do álcool etílico e da solução de 1-MCP.

Após a aplicação dos tratamentos os frutos foram mantidos a  $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  e  $90 \pm 5\%$  UR durante 15 dias. As avaliações foram realizadas antes do tratamento (caracterização do fruto), 1 dia após o armazenamento refrigerado e a cada 2 dias, durante 15 dias.

As seguintes variáveis foram analisadas:

a) Firmeza de polpa: foi medida com penetrômetro digital, com ponteira de 8mm, efetuando-se duas leituras em lados opostos na região equatorial dos frutos, após a remoção de uma pequena porção da casca. Os resultados foram expressos em Newtons (N).

b) Índice de adstringência: foi realizado um corte transversal na região equatorial do fruto, sendo esta metade colocada em contato com papel de filtro banhado com uma solução de cloreto férrico (CAMPO-DALL'ORTO et al., 1996). O tanino, na forma solúvel, reage com o cloreto férrico, tornando-se escurecido. A avaliação dos papéis foi feita por análise visual, onde as notas de 1 a 5 foram dadas a cada fruto carimbado, onde 1 = não taninoso; 2 = ligeiramente taninoso; 3 = mediamente taninoso; 4 = taninoso; e 5 = muito taninoso.

c) Taninos solúveis: O teor de taninos solúveis ( $\text{g } 100\text{g}^{-1}$  polpa) foi determinado espectrofotometricamente utilizando-se o reagente de Follin-Denis, segundo técnica recomendada por Carvalho et al. (1990), onde uma amostra de 5g de polpa triturada e homogeneizada é diluída para um volume final de 100mL com água destilada do qual retira-se uma alíquota de 5mL. A esta alíquota adiciona-se reagente de Follin-Denis e solução de carbonato de sódio; a solução é filtrada, determinando-se em seguida, a absorbância a 760nm. É utilizada, como padrão, uma solução de ácido tânico ( $0,1\text{g L}^{-1}$ ). Os resultados foram expressos em miligramas de ácido gálico por grama de polpa ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

d) Teor de sólidos solúveis: foi medido através de um refratômetro de mesa, sendo realizada a leitura em  $^{\circ}\text{Brix}$  e correção para  $20^{\circ}\text{C}$ .

e) pH: foi mensurado utilizando-se um pHmetro digital.

f) Cor de casca e polpa: foram realizadas medições com um colorímetro Minolta CR-300, utilizando o sistema  $L^*a^*b^*$ , onde  $L^*$  representa a luminosidade, a qual varia de -100 (escuro) a +100 (claro). Os índices  $a^*$  e  $b^*$  são coordenadas de croma que variam de  $-a^*$  (verde) a  $+a^*$  (vermelho) e de  $-b^*$  (azul) a  $+b^*$  (amarelo), ambos com variação entre -60 a +60. As medidas foram feitas em 4 pontos na região equatorial dos frutos. Para a análise da cor de casca e de polpa, foi calculado o índice de cor (IC), através da fórmula:  $IC = (1000 \cdot a^*) / (L^* \cdot b^*)$  de acordo com a metodologia utilizada por Mazzuz (1996). O IC varia de -20 a +20. Quanto maior o valor do IC, mais próximo do vermelho está a cor dos frutos e quanto menor o valor, mais próximo do verde está a cor dos frutos.

Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância e as médias foram comparadas pelo teste da diferença mínima significativa ( $p \leq 0,05$ ), em que as diferenças entre dois tratamentos maiores que a soma de dois erros padrões foram consideradas significativas (MORETTI et al., 2002; VITTI et al., 2004).

### **4.3 Resultados e Discussão**

Os frutos apresentaram lenta e progressiva perda de firmeza ao longo do período de conservação em temperatura ambiente (Figura 1), sendo que ao final 15 dias de armazenamento, todos os frutos estavam com valores de firmeza acima do limite mínimo para a comercialização (20 N).

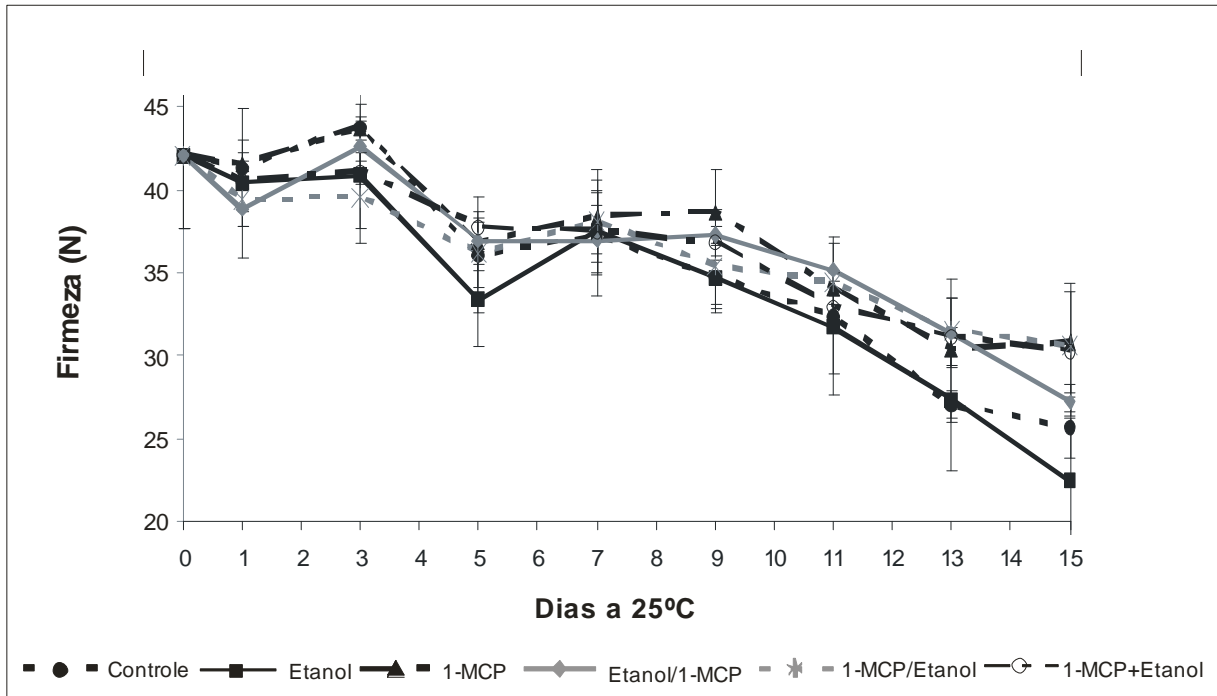


Figura 1 - Efeito dos tratamentos sobre a firmeza de polpa caquis 'Giombo' mantidos a 25°C e 90% UR. As barras verticais representam o desvio padrão da média (n=4)

Até o terceiro dia de armazenamento nenhum fruto apresentou perda de firmeza de polpa. Porém, nos dias subseqüentes, diferenças em relação a firmeza começaram a ser percebidas de acordo com o tratamento ao qual os frutos foram submetidos. De maneira geral, todos os frutos sofreram perda de firmeza de polpa após o terceiro dia de armazenamento, porém como já foi observado em outros experimentos envolvendo destanização de caquis (ANTONIOILLI et al., 2000), os frutos que foram expostos aos vapores de álcool etílico apresentaram uma perda mais acentuada, sendo que os frutos de caqui que foram expostos apenas ao etanol foram os que sofreram maiores perdas de firmeza, sendo os únicos com firmeza abaixo de 25N após 15 dias de armazenamento, próximo ao limite de comercialização.

Outro comportamento interessante foi o observado nos frutos do tratamento controle. Esses frutos apesar de não serem submetidos a nenhum tipo de tratamento apresentaram perda de firmeza semelhante àquela observada nos frutos expostos ao etanol, o que geralmente, em experimentos desse tipo, não é comum.

Os frutos dos tratamentos onde ocorreu aplicação de 1-MCP, apesar de apresentarem amolecimento durante o armazenamento, foram os menos afetados pela

perda de firmeza, sendo aqueles que apresentaram maior firmeza ao final dos 15 dias de armazenamento, ao redor de 30N. Luo (2005) observou que caquis ‘Qiandaowuhe’ tratados com  $3 \mu\text{L L}^{-1}$  de 1-MCP mantiveram a firmeza de polpa acima de 20N durante 13 dias, sendo que os frutos não tratados mantiveram esta firmeza por apenas 9 dias. Manutenção de firmeza também foi observada em caquis ‘Fuyu’ tratados com diferentes concentrações de 1-MCP e armazenados a  $0^\circ\text{C}$  durante 30 e 90 dias (GIRARDI et al., 2003).

Frutos tratados com álcool etílico começaram a perder a adstringência a partir do primeiro dia, estando completamente sem adstringência (nota 1) no quinto dia de armazenamento (Figura 2). Isso comprova novamente a eficiência que os vapores de álcool etílico possuem para remover a adstringência do caqui. A rápida remoção de adstringência foi observada inclusive nos frutos do tratamento onde o álcool etílico e o 1-MCP foram aplicados conjuntamente, mostrando que o 1-MCP não interfere no processo de remoção da adstringência com álcool etílico.

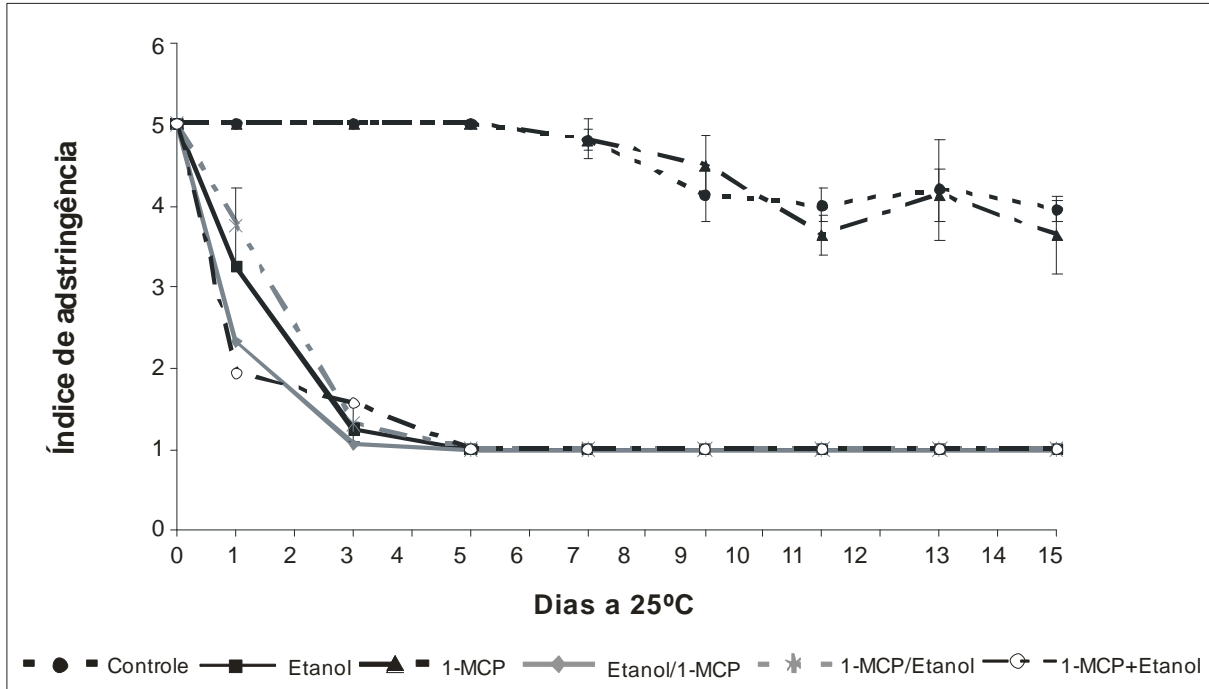


Figura 2 - Efeito dos tratamentos sobre o índice de adstringência de caquis ‘Giombo’ mantidos a  $25^\circ\text{C}$  e 90% UR durante 15 dias. As barras verticais representam o desvio padrão da média (n=4)

Frutos do controle ou aqueles apenas tratados com 1-MCP se mantiveram adstringentes durante todo o período de armazenamento, sendo que até o quinto dia de armazenamento esses frutos continuaram apresentando nota 5 de índice de adstringência, ou seja, eles ainda estavam muito adstringentes. Após o quinto dia e até o último dia de armazenamento, os frutos desses tratamentos perderam levemente a adstringência e, ao final dos 15 dias, esses frutos, apesar da queda na adstringência, ainda estavam taninosos (nota 4).

O processo de destanização pode ser dividido em duas etapas: na primeira há acúmulo de acetaldeído e na segunda a polimerização das moléculas de tanino pelo acetaldeído acumulado na polpa (ITAMURA & FUKUSHIMA, 1989). Como observado no presente trabalho é necessário um período de quatro a cinco dias a temperatura ambiente para que essas duas etapas sejam concluídas e o processo de destanização seja completo. Caso o processo de destanização não seja completo, os taninos podem ser ressolubilizados, fato esse já observado na cultivar Triumph (BEN-ARIE; SONEGO, 1993). Este processo, denominado recuperação da adstringência, foi observado em nenhum dos frutos que foram submetidos ao álcool etílico, inclusive naqueles tratados com 1-MCP, indicando que o processo foi completo, mesmo com a aplicação desse bloqueador de etileno antes, durante ou após a destanização.

De forma geral, os frutos submetidos a tratamentos de remoção de adstringência com álcool etílico apresentaram níveis muito reduzidos de taninos solúveis após 3 dias de armazenamento em temperatura ambiente, apresentado-se, assim, não-adstringentes (Figura 3). A queda nos valores de taninos solúveis foi linear para os caquis que tiveram contato primeiramente com o álcool etílico e para aqueles que foram submetidos concomitantemente ao álcool etílico e ao 1-MCP.

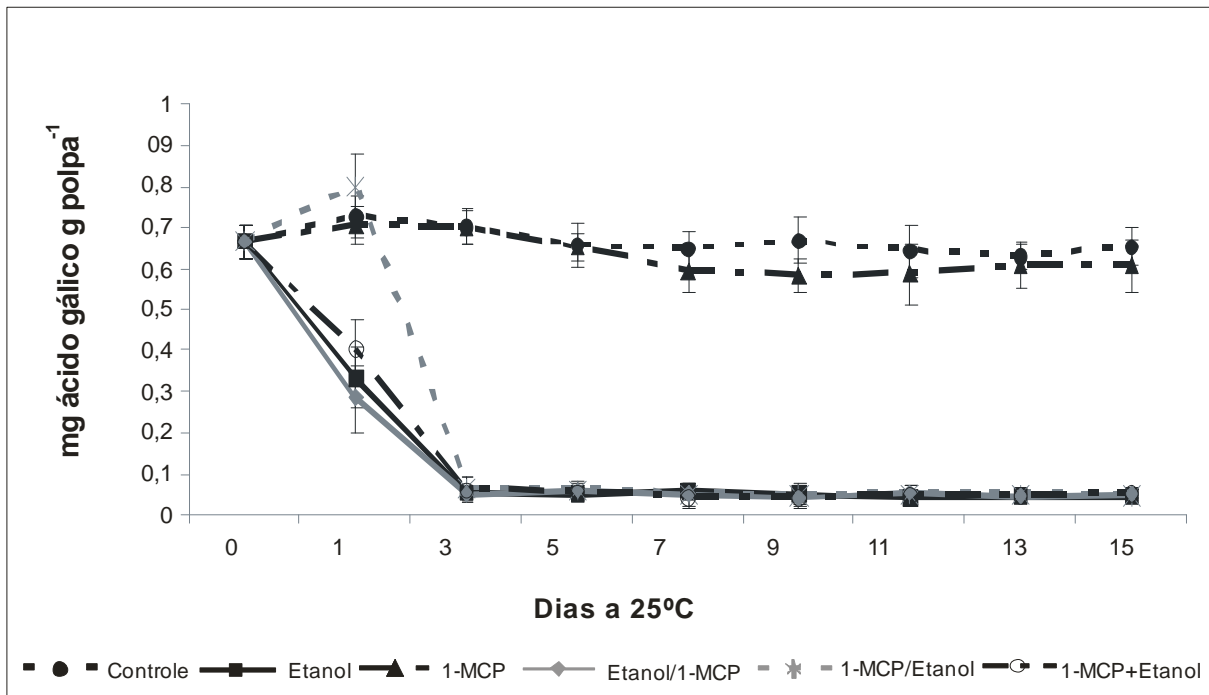


Figura 3 - Efeito dos tratamentos sobre o teor de taninos solúveis de caquis 'Giombo' mantidos a 25°C e 90% UR durante 15 dias. As barras verticais representam o desvio padrão da média (n=4)

O 1-MCP quando aplicado antes da destanização com álcool etílico retardar a polimerização das moléculas de taninos solúveis. Entretanto, esse retardamento inicial parece ser suplantado rapidamente, indicando não ocorrer uma interferência negativa muito significativa do 1-MCP no processo de remoção da adstringência.

De igual forma ao observado para o índice de adstringência, frutos do controle e os tratados apenas com 1-MCP mantiveram altos valores de taninos solúveis até o final de 15 dias de armazenamento. Maki e Fujiwara (2007) observaram que em caquis 'Atago' semi-desidratados com fluxo de ar quente, houve inibição da remoção natural de adstringência com o uso de 1-MCP a 1 mg L<sup>-1</sup> durante 20 h.

Os frutos que sofreram processo de destanização com álcool etílico, apresentaram queda nos teores de sólidos solúveis durante os 15 dias de armazenamento em temperatura ambiente (Figura 4). Já os caquis não tratados e aqueles tratados apenas com o 1-MCP mantiveram níveis estáveis de sólidos solúveis durante o período de armazenamento.

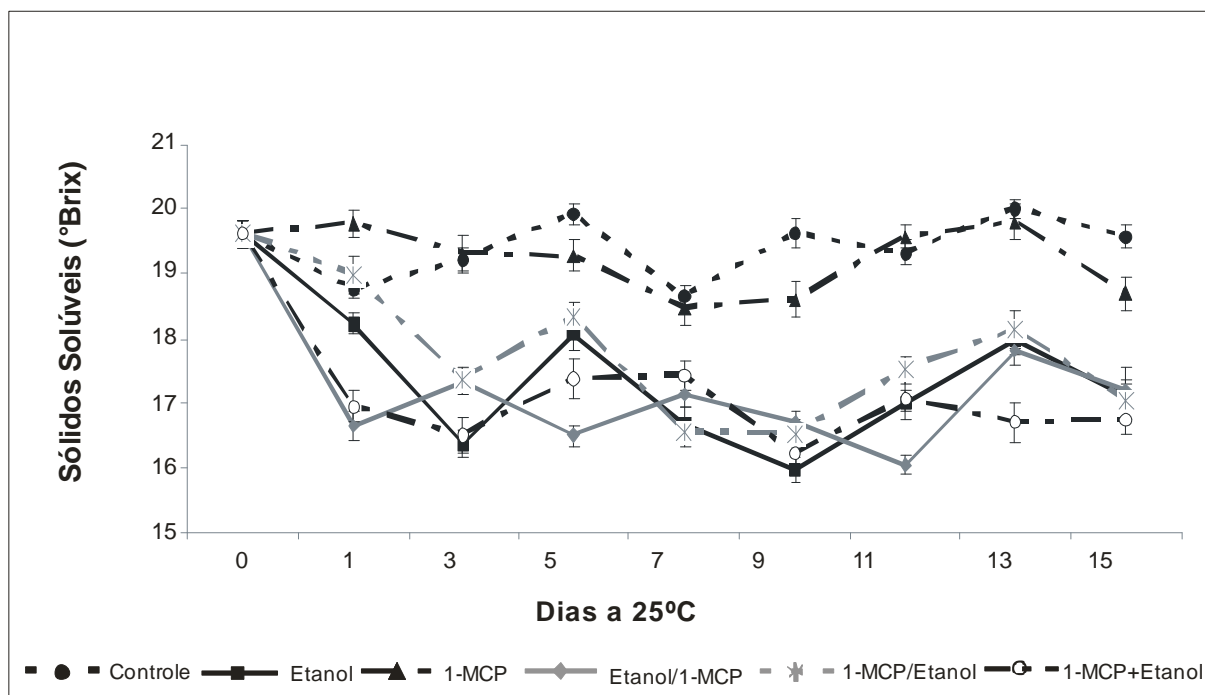


Figura 4 - Efeito dos tratamentos sobre o teor de sólidos solúveis de caquis 'Giombo' mantidos a 25°C e 90% UR durante 15 dias. As barras verticais representam o desvio padrão da média (n=4)

A queda nos valores de sólidos solúveis dos frutos que foram submetidos a destanização pode ser explicada, em parte, à insolubilização das moléculas de taninos, já que essas, quando solúveis, também contribuem para níveis mais altos de sólidos solúveis totais. A respiração dos frutos, que se acelera por um curto período de tempo devido a estresse imposto pela destanização, pode também consumir parte dos carboidratos solúveis, os quais são os componentes principais dos sólidos solúveis.

Em todos os tratamentos observou-se um aumento no pH (Figura 5) durante o período de armazenamento. A diminuição da acidez (elevação do pH) pode ser devido ao consumo de ácidos na respiração, já que eles também constituem substratos respiratórios. Para os frutos destanizados com álcool etílico essa queda na acidez pode ser também atribuída à polimerização das moléculas de taninos que esse processo gera. Isso porque o tanino também é um ácido orgânico (ácido gálico) e sua polimerização conduz à elevações de pH.



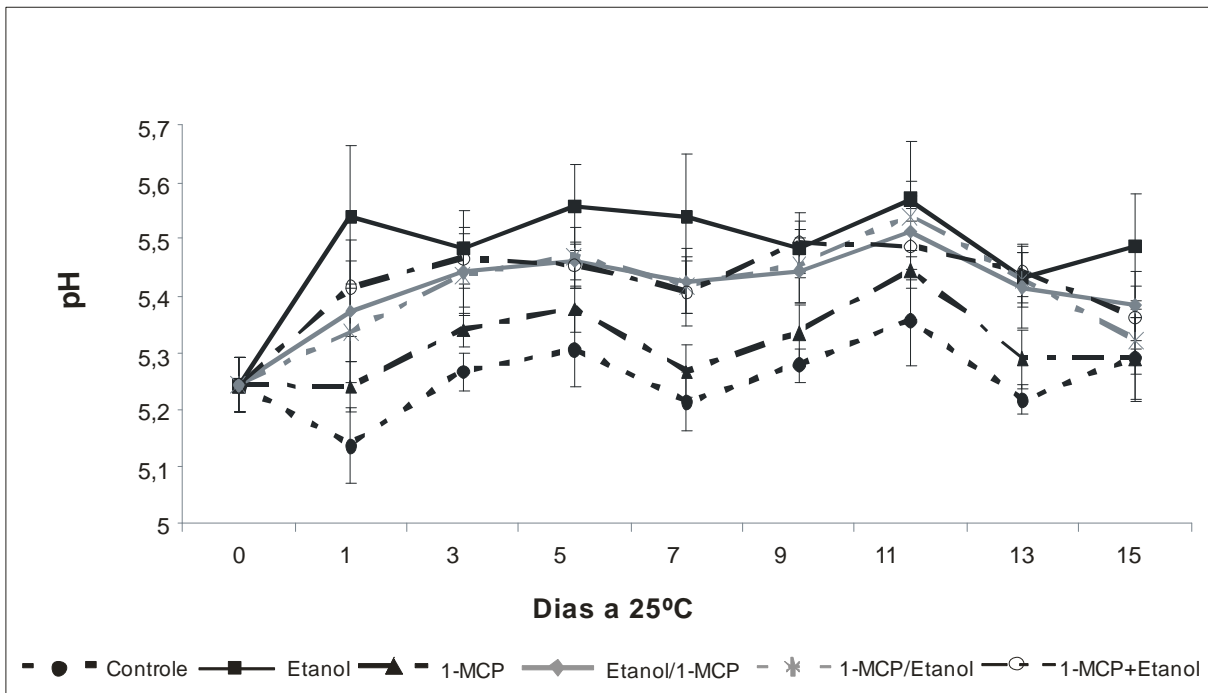


Figura 5 - Efeito dos tratamentos sobre o pH de caquis 'Giombo' mantidos a 25°C e 90% UR durante 15 dias. As barras verticais representam o desvio padrão da média (n=4)

Poucas diferenças foram observadas nos índices de cor de casca e de polpa dos caquis para os tratamentos aplicados (Figuras 6 e 7), porém foi possível verificar um incremento no índice de cor durante o tempo de armazenamento para os frutos de todos os tratamentos.

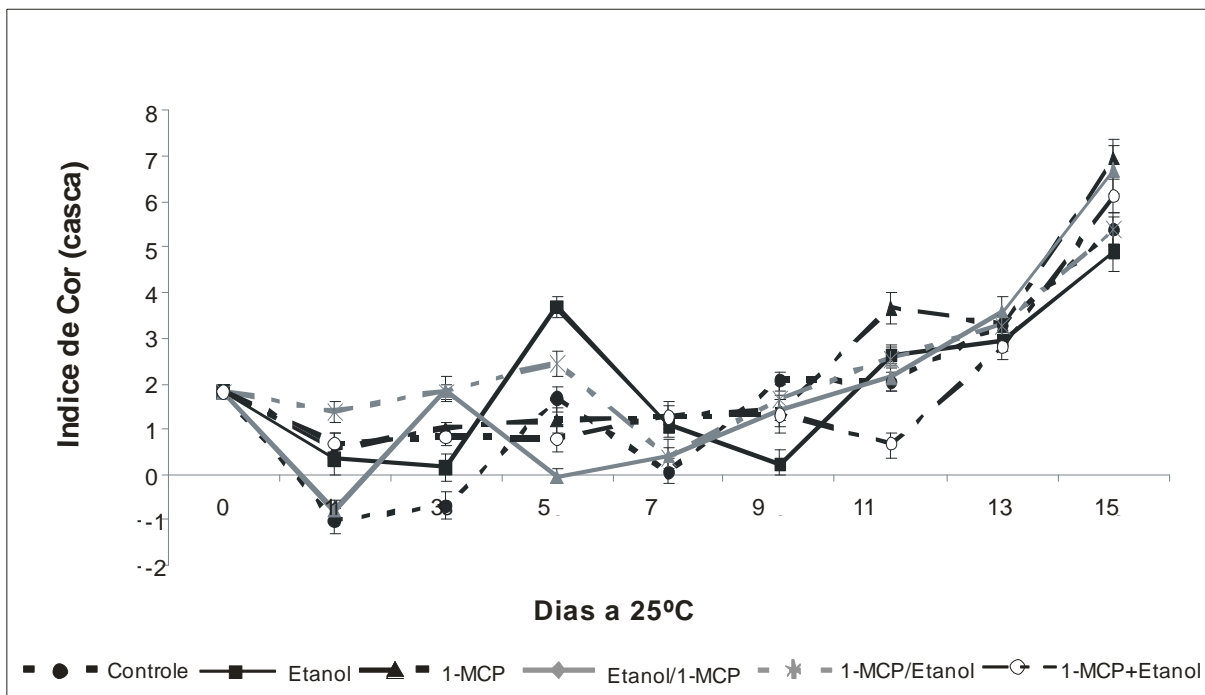


Figura 6 - Efeito dos tratamentos sobre o índice de cor da casca de caquis 'Giombo' mantidos a 25°C e 90% UR durante 15 dias. As barras verticais representam o desvio padrão da média (n=4)

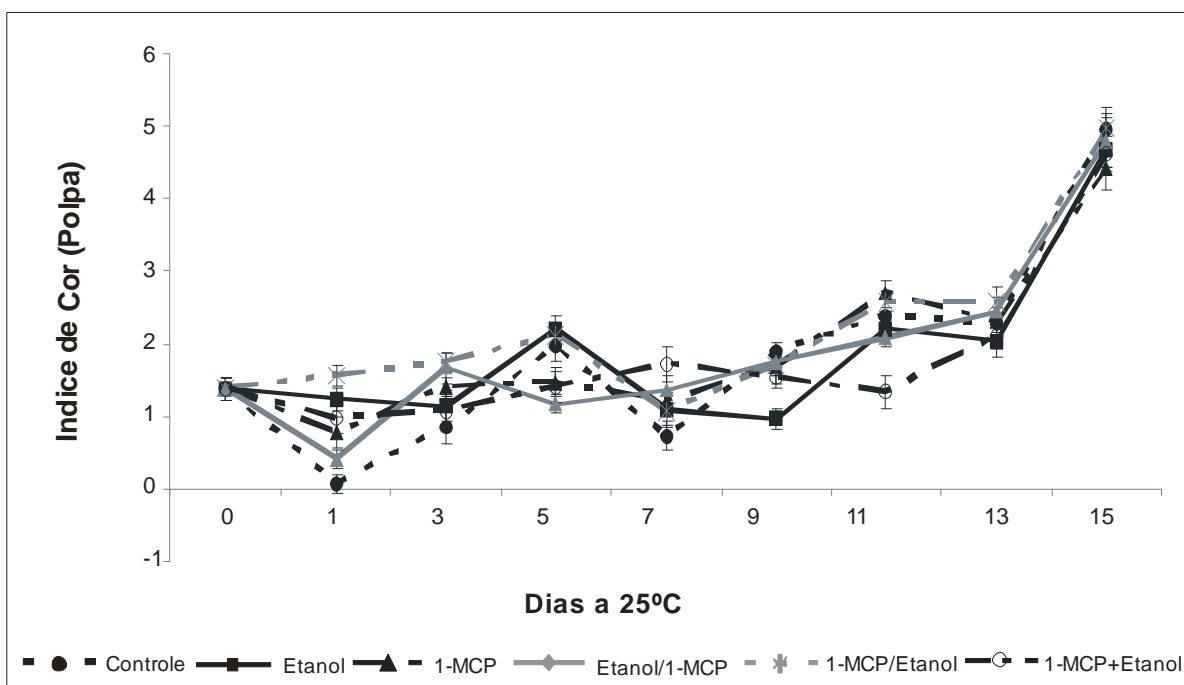


Figura 7 - Efeito dos tratamentos sobre o índice de cor da polpa de caquis 'Giombo' mantidos a 25°C e 90% UR durante 15 dias. As barras verticais representam o desvio padrão da média (n=4)

No índice de cor de casca os frutos apresentaram pouca variação até o 11º dia de análises. Após esse dia ocorreu rápida elevação no índice o que indica que, nesse curto período de tempo, a coloração da casca dos frutos foi passando para o vermelho.

A polpa acompanhou a tendência apresentada pela casca e apresentou índices de cor com pouca elevação até próximo do final do período de análises dos frutos. Diferentemente da casca, a polpa dos frutos só apresentou rápida elevação nos índices de cor após o antepenúltimo dia de armazenamento, indicando também uma mudança de coloração para a cor vermelha.

A elevação nos índices de cor, tanto para casca quanto para a polpa, pode ser atribuído ao processo natural de amadurecimento dos frutos. Os caquis, por serem frutos climatéricos, apresentam, durante seu armazenamento pós-colheita, picos na taxa respiratória e na produção de etileno, o que dá início a mudanças relacionadas ao amadurecimento no fruto. Uma dessas mudanças é justamente o incremento da cor vermelha na casca e na polpa dos caquis. Ortiz et al. (2005) também observaram rápida alteração na cor de polpa, com incremento da cor vermelha, em frutos de caquis 'Rendaiji' destanizados com etanol.

#### **4.4 Considerações Finais**

No presente trabalho foi verificado que o uso do 1-MCP aliado ao processo de remoção de adstringência com álcool etílico pode ser uma técnica utilizada para evitar rápida perda de firmeza de polpa de caquis cv. Giombo. Este tratamento pode apresentar aplicação comercial e aumentar a conservação pós-colheita de caquis.

O momento de aplicação do 1-MCP em relação à destanização não influencia o processo de destanização com álcool etílico, sendo que ambos os tratamentos podem ser aplicados em um mesmo momento.

## Referências

- ANTONIOLLI, L.R.; CASTRO, P.R.C.; KLUGE, R.A.; SCARPARE FILHO, J.A. Remoção da adstringência de frutos de caqui 'Giombo' sob diferentes períodos de exposição ao vapor de álcool etílico. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 35, n. 10, p. 2083-2091, 2000.
- BEN-ARIE, R.; SONEGO, L. Temperature affects astringency removal and recurrence in persimmon. **Journal of Food Science**, Champaign, v. 58, n. 6, p. 1397-1400, 1993.
- BLANKENSHIP, S.M.; DOLE, J.M. 1-Methylcyclopropene: a review. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 28, p. 1-25, 2003.
- CAMPO-DALL'ORTO, F.A.; OJIMA, M.; BARBOSA, W.; ZULLO, M.A.T. Novo processo de avaliação da adstringência dos frutos no melhoramento do caquizeiro. **Bragantia**, Campinas, v. 55, n. 2, p. 237-243, 1996.
- CARVALHO, C.R.L.; MANTOVANI, D.M.B.; CARVALHO, P.R.N.; MORAES, R.M.M. **Análises químicas de alimentos**. Campinas: ITAL, 1990. 121 p. (Manual Técnico).
- EDAGI, F.K.; KLUGE, R.A. Remoção de adstringência de caqui (*Diospyros kaki* L.): um enfoque bioquímico, fisiológico e tecnológico. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 39, p. 585-594, 2009.
- GIRADI, C.L.; PARUSSOLO, A.; DANIELI, R.; CORRENT, A.R.; ROMBALDI, C.V. Conservação de caqui (*Diospyros kaki* L.), cv. Fuyu, pela aplicação de 1-metilciclopropeno. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 25, n. 1, p. 54-56, 2003.
- ITAMURA, H.; FUKUSHIMA, T. Effects of several treatments on the behavior of tannin in Japanese persimmon fruits. **Bulletin Yamagata University**, Yamagata, v. 10, p. 917-922, 1989.
- ITTAH, Y. Sugar content changes in persimmon fruits (*Diospyros kaki* L.) during artificial ripening with CO<sub>2</sub>: a possible connection to deastringency mechanisms. **Food Chemistry**, London, v. 48, n. 1, p. 25-29, 1993.
- LUO, Z. Effect of 1-methylcyclopropene on ripening of postharvest persimmon (*Diospyros kaki* L.) fruit. **LWT-Food Science and Technology**, Amsterdam, v. 40, n. 2, p. 285-291, 2005.

MATSUMOTO, T.; MATSUZAKI, H.; TAKATA, K.; TSURUNAGA, Y.; TAKAHASHI, H.; KURAHASHI, T. MAKI, S.; FUJIWARA, K. Inhibition of astringency removal in semidried japanese persimmon fruit 1-methylcyclopropene treatment. **Hortscience**, Alexandria, v. 42, n. 6, p. 1493–1495, 2007.

MAZZUZ, C.F. **Calidad de frutos cítricos**: manual para sugestión desde la recolección hasta la expedición. Barcelona: Ediciones de Horticultura, 1996. 202 p.

MORETTI, C.L.; ARAÚJO, A.L.; MAROUELLI, W.A.; SILVA, W.L.C. Respiratory activity and browning of minimally processed sweet potatoes. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 20, n. 3, p. 497-500, 2002.

OSHIDA, M.; YONEMORI, K.; SUGIURA, A. On the nature of coagulated tannins in astringency-type persimmon fruit after an artificial treatment of astringency removal. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 8, n. 4, p. 317-327, 1996.

PROGRAMA BRASILEIRO PARA A MODERNIZAÇÃO DA HORTICULTURA. **Normas de classificação do caqui**. São Paulo: CEAGESP, Centro de Qualidade em Horticultura 2000. (CQH. Documentos, 22).

SALA, J.M. Involvement of oxidative stress in chilling injury in cold-stored mandarin fruits. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 13, p. 255-261, 1998.

TAIRA, S. Astringency in persimmon. **Modern Methods of Plant Analysis**, Berlin, v. 18, p. 97-110, 1996.

VITTI, M.C.D.; KLUGE, R.A.; GALLO, C.R.; SCHIAVINATO, M.A.; MORETTI, C.L.; JACOMINO, A.P. Aspectos fisiológicos e microbiológicos de beterrabas minimamente processadas. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 39, n. 10, p. 1027-1032, 2004.